

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LAÍS RIBAS

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE PIRÓLISE SOBRE AS CAMADAS DE  
FOLHELHO PIROBETUMINOSO DE SÃO MATEUS DO SUL – PR

CURITIBA

2012

LAÍS RIBAS

INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE PIRÓLISE SOBRE AS CAMADAS DE  
FOLHELHO PIROBETUMINOSO DE SÃO MATEUS DO SUL – PR

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Mestre em Geologia, no  
curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de  
Ciências da Terra, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto.

CURITIBA

2012

Ribas, Laís

Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR / Laís Ribas. – Curitiba, 2012.

154 f. : il., maps. , tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciência da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientador: José Manoel dos Reis Neto

1. Rochas sedimentares. 2. Bacias sedimentares. 3. Pirólise. I. Reis Neto, José Manoel dos. II. Título.

CDD 552.5

## TERMO DE APROVAÇÃO

**LAÍS RIBAS**

### **“INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE PIROLÍSE SOBRE AS CAMADAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DE SÃO MATEUS DO SUL - PR”.**

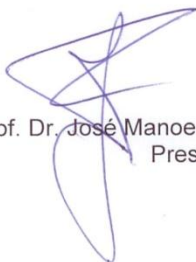
Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Exploratória da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Dr. Fábio Augusto da Silva Salvador – Departamento de Polícia Federal



Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado – PETROBRAS



Prof. Dr. José Manoel dos Reis Neto - UFPR  
Presidente

Curitiba, 09 de outubro de 2012.



## **AGRADECIMENTOS**

A difícil construção de uma dissertação requer muito além de conhecimento e dedicação, mas de incentivo e colaboração de diversas pessoas. Sendo assim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que se fizeram presentes, se preocuparam e que torceram por mim para a realização desse Mestrado. Lembrando que posso cometer mais injustiças esquecendo pessoas que me ajudaram do que agradecendo a todas que merecem. Apesar de reconhecer toda a ajuda, tanto intelectual quanto emocional, que essas pessoas me proporcionaram, gostaria de mencionar que as ideias contidas nessa dissertação são de minha inteira responsabilidade.

Meu maior agradecimento é dirigido aos meus pais, Márcia e Celso, pelo contínuo apoio durante todos esses anos e pela construção e coerência dos meus próprios valores. Eles são um exemplo de vida feita de honestidade e trabalho.

Durante a realização desta dissertação, tive a oportunidade de conhecer muitas pessoas do meio docente da Geologia, dentre eles gostaria de agradecer ao Professor José Manoel dos Reis Neto pela orientação, aprendizado e confiança depositada. Suas argumentações sempre me fizeram acreditar e acabaram por constituir este trabalho.

Ao Laboratório de Minerais e Rochas (LAMIR), pelo apoio financeiro e na infraestrutura. A toda equipe pela sua competência e pela amizade adquirida.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH24), pelo auxílio financeiro proporcionado durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradecimento especial também a Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX) da PETROBRAS, pelo apoio na realização do projeto de pesquisa. A gerência de mineração, Cerutti, Sozinski, Casimiro. Ao pessoal da gerência de otimização do processamento, Gustavo, Wagner, Edér e ao Troner, este, que se tornou um grande amigo. A todo pessoal do Laboratório da UN-SIX, principalmente ao Erasto, Michelin, Lugarini, Carlos Eduardo. Ao Herinque Porto Alegre pelo incentivo na realização da dissertação.

Ao Almério Barros França pela atenção, motivação e sugestões para a realização do projeto. Ao Eugenio Vaz dos Santos Neto e ao Fábio Augusto da Silva Salvador pelas importantes sugestões no exame de qualificação.

Agradeço a todos os meus colegas de pós-graduação, Silmara, Talita, Ana, Luiz, Márgia e Alessandra pela boa amizade e companheirismo desenvolvido durante o Mestrado.

No processo de elaboração da dissertação, alguns amigos estavam sempre envolvidos em momentos de desabafos e felicidades. Assim, agradeço aos meus amigos, Isabela, Janaína, Liége, Angélica, Ana, Mino, Iara, Joaquin, Luquinhas e Lucão, pelo exercício de motivação dada a mim e incumbida a eles.

Também agradeço as minhas irmãs, Liara e Letícia, pelos momentos de alegria proporcionados quando precisei.

Agradeço ao Thiago Meuser, que por vezes deve ter detestado a mim e a este trabalho, pois ele sacrificou muitos momentos que poderíamos ter desfrutado juntos, mas sempre incentivou, sempre apoiou e, o melhor de tudo, sempre me cobrou para que eu continuasse e concluísse mais esta etapa da minha vida.

Enfim, agradeço a todos que colaboraram para a realização deste trabalho.

*"It is not the strongest of the species that survive,  
nor the most intelligent, but the one most responsive to change"*

*(Charles Darwin)*

## RESUMO

A exploração do folhelho pirobetuminoso representa um potencial energético para obtenção de hidrocarbonetos em diversos países. O Brasil apresenta a segunda maior reserva possuindo depósitos de diversos períodos geológicos, sendo explorado apenas o depósito de idade Permiana, devido a fatores como espessura útil e teor médio em óleo. Sua exploração ocorre por meio da tecnologia denominada PETROSIX, desenvolvida e patenteada pela PETROBRAS. O processo consiste em introduzir o folhelho pirobetuminoso (6 a 70 milímetros) em um reator cilíndrico vertical, aquecendo-o por correntes gasosas induzindo a pirólise, a aproximadamente 500°C, em atmosfera isenta de gás oxigênio. Nesse processo ocorre a liberação de fluidos e gases. A mineração e a área industrial estão localizadas na sede da PETROBRAS – Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, a 140 quilômetros de Curitiba – PR, na cidade de São Mateus do Sul. Do ponto de vista geológico, a jazida de folhelho pirobetuminoso explorada faz parte do Membro Assistência da Formação Irati, Bacia do Paraná. Na região de São Mateus do Sul, a mina é constituída por duas camadas de interesse econômico, separadas por uma camada intermediária, constituída de margas e siltitos. A camada superior apresenta, em média, teor de óleo de 6,4%, com 6,4 metros de espessura e a inferior apresenta teor de óleo de 9,1%, com 3,2 metros de espessura. Embora a espessura da camada inferior seja de 3,2 metros, a lavra é restrita a 2,4 metros, proporcionando um teor de óleo aproximado de 11,5%. A proposta desse trabalho é compreender as possíveis transformações inorgânicas e da petrofábrica que ocorrem no folhelho pirobetuminoso devido ao processo de beneficiamento térmico (pirólise). Para isso, foram caracterizadas amostras do folhelho pirobetuminoso e do material retornado, produto da pirólise, comparando a possível variação química, mineralógica e da petrofábrica desta rocha, através de técnicas de Fluorescência de Raio X (FRX), Difração de Raio X (DRX), Análise Petrográfica e Microtomografia Computadorizada de Raio X ( $\mu$ CT). Também foi determinada a influência da temperatura e taxa de aquecimento na degradação térmica das amostras, através da termogravimetria com análise térmica diferencial (ATG/ATD). Para obtenção do material retornado, as amostras foram passadas por um simulador de pirólise, denominado BSTU. Na comparação dos resultados químicos e mineralógicos dos folhelhos pirobetuminosos, os resultados mostram que o processo não ocasiona mudança significativa, sendo que na análise química há o predomínio de sílica e alumínio. A análise mineralógica caracteriza-se pela presença predominante de minerais de quartzo, pirita, feldspato e argilominerais. A análise das curvas termogravimétricas mostra que entre 400°C até 550°C ocorre a decomposição da matéria orgânica e da pirita ( $\text{FeS}_2$ ). A principal influência está na petrofábrica, pois o processo gera fraturamento em níveis paralelos ao acamamento da estrutura primária da rocha. Em níveis mais ricos em matéria orgânica, o processo age de forma mais intensa, gerando expansão e conectividade dos poros e assim permitindo o escape de fluidos e gases. Outra constatação significativa é que o processo de beneficiamento ocorre de forma diferenciada para cada camada de folhelho pirobetuminoso.

**Palavras-chave:** Folhelho Pirobetuminoso, Pirólise, Formação Irati

## ABSTRACT

The exploitation of oil shale represents a strong potential for obtaining hydrocarbons in several countries. Brazil has the second largest reserve, holding deposits of various geological periods, and exploiting only the deposit of Permian age, due to factors such as useful thickness and average content of oil. The exploitation takes place through a technology called PETROSIX, developed and patented by PETROBRAS. The process consists in introducing the oil shale (6-70 mm) in a vertical cylindrical reactor, and flushing hot gases that induce pyrolysis, at approximately 500° C in an atmosphere free of oxygen gas. This is the process for release of fluids and gases. The mining and industrial area are located at the headquarters of PETROBRAS - Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, 140 km from Curitiba - PR, in São Mateus do Sul. The geological location of the deposit of oil shale is the Assistência Member of the Irati Formation, Paraná Basin. In the region of São Mateus do Sul, two layers are of economic interest, separated by an intermediary layer consisting of marls and siltstones. The top layer has an average oil content of 6.4% and is 6.4 meters thick and the lower layer has less oil content 9.1% and is 3.2 meters thick. Although the thickness in the lower layer is less than 3.2 meters, the extraction is limited to 2.4 meters, providing an oil content of approximately 11.5%. The purpose of this study is to understand the possible changes occurring in the inorganic part and fabric of the oil shale due to its processing (pyrolysis). To achieve this goal, the samples and oil shale retorted material were characterized, comparing the possible variations in chemistry, mineralogy and fabric of this rock, by techniques of X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction (XRD), Petrographic Analysis and Computed X-Ray Microtomography. The influence of temperature and heating rate in thermal degradation of the samples was also determined by thermogravimetry with differential thermal analysis (TGA/DTA). To obtain the retorted material, samples were passed through a pyrolysis simulator called BSTU. Comparing the results of chemical composition and mineralogy of the oil shale, the results show that the pyrolysis process does not cause significant changes. The chemical analysis shows a predominance of silica and aluminum. The mineralogical analysis indicates the predominance of quartz, pyrite, feldspar and clay. The analysis of thermogravimetric curves shows that between 400 °C to 550 °C the decomposition of organic matter and pyrite (FeS<sub>2</sub>) occurs. The main change is it the petrofabric because the pyrolysis process causes fracturing at levels parallel to the layering of the primary structure of the rock. At levels richer in organic matter, the fracturing process is more intensive, causing expansion and connectivity of the pores and thus allowing the escape of fluids and gases. Another significant observation is that the pyrolysis process occurs differently for each layer of oil shale.

**Keywords:** Irati oil shale, Pyrolysis, Irati Formation

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA REGIÃO EM ESTUDO.....	19
FIGURA 2 – FOTO AÉREA DA CIDADE DE SÃO MATEUS DO SUL, PR E DA UN-SIX/PETROBRAS.....	20
FIGURA 3 – LOCALIZAÇÃO GEOLÓGICA DA UN-SIX/PETROBRAS .....	24
FIGURA 4 – CONFIGURAÇÃO PALEOGEOGRÁFICA DO MAR RESTRITO DE IRATI .....	25
FIGURA 5 – CARTA ESTRATIGRÁFICA DA BACIA DO PARANÁ .....	26
FIGURA 6 – ESQUEMA GERAL DA EVOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA. ....	31
FIGURA 7 – ESQUEMA GENERALIZADO DOS COMPONENTES DAS ROCHAS OLEÍGENAS.....	32
FIGURA 8 – DIAGRAMA DE VAN KREVELEN, PRINCIPAIS TIPOS DE QUEROGÊNIO .....	33
FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DAS ROCHAS OLEÍGENAS .....	36
FIGURA 10 – PERFIL ESTRATIGRÁFICO DA MINA RIO DAS PEDRAS, SÃO MATEUS DO SUL, PR.....	38
FIGURA 11 – EXPLORAÇÃO PELO MÉTODO DE TIRAS APLICADO NAS MINAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO IRATI EM SÃO MATEUS DO SUL, PR .....	41
FIGURA 12 – BENEFICIAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO PELO PROCESSO PETROSIX (PARTE INDUSTRIAL) .....	44
FIGURA 13 – FOLHELHO PIROBETUMINOSO E MATERIAL RETORTADO.....	45
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO RETORTADO DA FORMAÇÃO IRATI ...	48
FIGURA 15 – FOTOMICROGRAFIAS EM LUZ NATURAL DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO .....	49
FIGURA 16 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO MATERIAL RETORTADO.....	50
FIGURA 17 – FLUXOGRAMA ILUSTRANDO OS PROCESSOS ANALÍTICOS REALIZADOS .....	51
FIGURA 18 – AMOSTRAGEM E DIMENSÃO DA MINA DOIS IRMÃOS – UN/SIX – PETROBRAS.....	53

FIGURA 19 – PERFIL DE AMOSTRAGEM DA MINA DOIS IRMÃOS .....	54
FIGURA 20 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E TÉRMICA .....	56
FIGURA 21 – ENSAIO BSTU QUE SIMULA O PROCESSO PETROSIX DA UN/SIX – PETROBRAS .....	63
FIGURA 22 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA SUPERIOR .....	66
FIGURA 23 – AMOSTRAS DE FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA CAMADA SUPERIOR OBSERVADAS EM LUPA .....	67
FIGURA 24 – MICROGRAFIAS DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	69
FIGURA 25 – MEV/EDS DA AMOSTRA 9 DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	70
FIGURA 26 – ESTRUTURA DO CARBONATO <i>CONE IN CONE</i> DA CAMADA SUPERIOR .....	71
FIGURA 27 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO COM DESTAQUE PARA A CAMADA SUPERIOR .....	73
FIGURA 28 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	74
FIGURA 29 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO SILTITO E DO CARBONATO <i>CONE IN CONE</i> .....	75
FIGURA 30 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 04 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	76
FIGURA 31 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 16 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	76
FIGURA 32 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 11 – CARBONATO <i>CONE IN CONE</i> .....	77
FIGURA 33 – IMAGEM EM MICROTOMOGRÁFIA DA AMOSTRA 18 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	78
FIGURA 34 – TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	79
FIGURA 35 – RELAÇÃO DE PERDA AO FOGO COM O TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	80

FIGURA 36 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA INFERIOR .....	81
FIGURA 37 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA INFERIOR OBSERVADAS EM LUPA.....	81
FIGURA 38 – MICROGRAFIAS DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	82
FIGURA 39 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO COM DESTAQUE PARA A CAMADA INFERIOR.....	83
FIGURA 40 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	84
FIGURA 41 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 37 – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	85
FIGURA 42 – IMAGEM EM MICROTOMOGRÁFIA DA AMOSTRA 35 – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	86
FIGURA 43 – TEOR MÉDIO EM ÓLEO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS.....	87
FIGURA 44 - RELAÇÃO DE PERDA AO FOGO COM O TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS	87
FIGURA 45 – AMOSTRAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	89
FIGURA 46 – AMOSTRAS OBSERVADAS EM LUPA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	90
FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA.....	91
FIGURA 48 – MEV/EDS AMOSTRA 22 – CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	93
FIGURA 49 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	96
FIGURA 50 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	97
FIGURA 51 – IMAGEM EM MICROTOMOGRÁFIA DA AMOSTRA 22 – CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	97
FIGURA 52 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	99
FIGURA 53 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS OBSERVADO EM LUPA.....	100



FIGURA 54 – MICROGRAFIAS DE MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	101
FIGURA 55 – ESTRUTURA DO CARBONATO <i>CONE IN CONE</i> RETORTADA DA CAMADA SUPERIOR .....	102
FIGURA 56 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO DO MATERIAL RETORTADO COM DESTAQUE PARA A CAMADA SUPERIOR...	103
FIGURA 57 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	104
FIGURA 58 – IMAGEM EM MICROTOMOGRÁFIA DA AMOSTRA 18 DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	105
FIGURA 59 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	106
FIGURA 60 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS OBSERVADO EM LUPA .....	106
FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DE MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	107
FIGURA 62 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO DO MATERIAL RETORTADO COM DESTAQUE PARA A CAMADA INFERIOR ....	108
FIGURA 63 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	109
FIGURA 64 – IMAGEM EM MICROTOMOGRÁFIA DA AMOSTRA 35 DO DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	110
FIGURA 65 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	111
FIGURA 66 – MATERIAL RETORTADO OBSERVADO EM LUPA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	112
FIGURA 67 – MICROGRAFIAS DE AMOSTRAS RETORTADAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	113
FIGURA 68 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INTERMEDIÁRIA.....	114

FIGURA 69 – IMAGEM EM MICROTOMOGRRAFIA DA AMOSTRA 22 DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA INTERMEDIÁRIA .....	115
FIGURA 70 – MATERIAL RETORTADO OBTIDO PELO PROCESSO PETROSIX .....	116
FIGURA 71 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO (PETROSIX) .....	117
FIGURA 72 – IMAGEM EM MICROTOMOGRRAFIA DA AMOSTRA 44 DO MATERIAL RETORTADO – PROCESSO CONVENCIONAL PETROSIX .....	118
FIGURA 73 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO E MATERIAL RETORTADO.....	120
FIGURA 74 – IMAGENS EM 3D DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO.....	122
FIGURA 75 – MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO DA AMOSTRA 9.....	123
FIGURA 76 – MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO DA AMOSTRA 14.....	124
FIGURA 77 - MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO DA AMOSTRA 35 E MATERIAL RETORTADO PETROSIX .....	125
FIGURA 78 – COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO .....	127
FIGURA 79 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO ANTES E APÓS RETORTAGEM.....	129
FIGURA 80 – RELAÇÃO DO TEOR MÉDIO DE ÓLEO COM OS TEORES DE $Fe_2O_3$ E $SO_3$ DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS.....	131
FIGURA 81 – RELAÇÃO DA DIFERENÇA DE PERDA AO FOGO, DO TEOR MÉDIO DE ÓLEO E DO TEOR DE CALCÁRIO.....	132
FIGURA 82 – PERFIL DE TEOR MÉDIO DE ÓLEO E RELAÇÃO PERDA AO FOGO DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	133
FIGURA 83 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO .....	135

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI DE SÃO MATEUS DO SUL.....	46
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DOS MATERIAIS RETORTADOS DA FORMAÇÃO IRATI DE SÃO MATEUS DO SUL .....	46
TABELA 3 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MINERAIS COMUNS EM DEPÓSITOS DE FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS .....	50
TABELA 4 – RELAÇÃO DE AMOSTRAS ANALISADAS .....	55
TABELA 5 – ENSAIOS DE COLORAÇÃO PARA OS CARBONATOS .....	58
TABELA 6 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MINERAIS DE ARGILA .....	64
TABELA 7 – POROSIDADE DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS E DOS MATERIAIS RETORTADOS .....	121

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS .....	18
1.2 ÁREA DE ESTUDO.....	18
<b>2 GEOLOGIA REGIONAL .....</b>	<b>21</b>
2.1 BACIA DO PARANÁ .....	21
2.2 FORMAÇÃO IRATI - MEMBRO ASSISTÊNCIA.....	27
2.3 ROCHAS OLEÍGENAS .....	30
<b>3 FOLHELHO PIROBETUMINOSO.....</b>	<b>38</b>
3.1 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO .....	39
<b>3.1.1 Processo PETROSIX .....</b>	<b>40</b>
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO.....	45
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
4.1 AMOSTRAGEM .....	52
4.2 PREPARAÇÃO .....	56
4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS .....	57
<b>4.3.1 BSTU.....</b>	<b>62</b>
<b>5 CARACTERIZAÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO.....</b>	<b>65</b>
5.1 CAMADA SUPERIOR .....	65
5.2 CAMADA INFERIOR.....	80
5.3 CAMADA INTERMEDIÁRIA.....	88
<b>6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RETORTADO .....</b>	<b>98</b>
6.1 CAMADA SUPERIOR .....	98
6.2 CAMADA INFERIOR.....	105
6.3 CAMADA INTERMEDIÁRIA.....	110

6.4 MATERIAL RETORTADO (PETROSIX).....	115
<b>7 INFLUÊNCIA DO PROCESSO .....</b>	<b>119</b>
7.1 PETROFÁBRICA E POROSIDADE .....	119
7.2 MINERALOGIA .....	125
7.3 QUIMISMO.....	128
7.4 INFLUÊNCIA TÉRMICA .....	134
<b>8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>136</b>
8.1 CONCLUSÕES .....	136
8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	138
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>143</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das principais fontes de energia do mundo, sua versatilidade tem sido decisiva como um dos vetores de globalização, sendo a sua busca um investimento de alto risco. Na década de 1990, devido à capacidade de produção de petróleo elevada, houve uma estabilidade na busca por novos recursos. Atualmente, este quadro está sendo transformado, devido ao crescimento da demanda e da definição de um patamar de preços mais atrativos para o desenvolvimento de novos recursos petrolíferos (FGV, 2012). A aplicação de novas tecnologias permite a descoberta de novas fontes para obtenção de petróleo e gás. Uma delas é a exploração de combustíveis fósseis não convencionais, que representa um potencial energético para obtenção destes hidrocarbonetos.

A Agência Internacional de Energia – IEA (2012) define como combustível fóssil convencional uma categoria que inclui óleo de petróleo bruto e gás natural (liquefeito e condensado). O não convencional consiste em uma ampla variedade, incluindo folhelhos pirobetuminosos, areias betuminosas, petróleos extrapesados, gás intrafolhelhos, entre outras. Em geral, o convencional é mais fácil e barato de produzir do que o não convencional. No entanto, as condições das categorias convencionais e não convencionais não são permanentes e, ao longo do tempo, com a evolução da economia e da tecnologia, recursos até então considerados não convencionais podem migrar para a categoria convencional.

Dentre esses combustíveis fósseis não convencionais, o folhelho pirobetuminoso é o de maior ocorrência. Trata-se de uma rocha sedimentar que contém um complexo orgânico em sua matriz mineral, denominado querogênio, que sob efeito do calor se decompõe produzindo óleo e gás, esses folhelhos pirobetuminosos estão distribuídos em todo o mundo, sendo estudados e/ou minerados principalmente na Estônia, Estados Unidos, Rússia, China, Brasil, Austrália e Alemanha. A Estônia é a única que utiliza a exploração do folhelho pirobetuminoso em mais de 80% de sua matriz energética. O oeste dos Estados Unidos é o detentor do maior depósito conhecido, Formação *Green River*, com um valor estimado de 213.000 milhões de toneladas *in situ* (EASAC, 2007; USGS, 2006). Mais recentemente, países como Estados Unidos, Austrália, Jordânia, África do Sul e Marrocos, detentores de recursos até então considerados estratégicos ou

não viáveis economicamente, retomaram estudos técnicos e econômicos para uma possível produção de hidrocarbonetos a partir de folhelhos pirobetuminosos (SANTOS e MATAI, 2010).

O Brasil tem interesse estratégico neste campo por possuir a segunda maior reserva mundial de folhelho pirobetuminoso. O maior depósito brasileiro, localizado na Formação Irati e explorado na cidade de São Mateus do Sul, PR, apresenta uma reserva potencial de 700 milhões de barris de óleo, 9 milhões de toneladas de gás liquefeito (GLP), 25 milhões de metros cúbicos de gás de xisto e 18 milhões de toneladas de enxofre (SANTOS, 2009). Nesta localidade, os folhelhos pirobetuminosos se constituem de duas camadas, separadas por uma camada intermediária, de margas e siltitos.

A exploração desta reserva, executada pela Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX) da PETROBRAS, é realizada através de uma tecnologia desenvolvida e consolidada pela PETROBRAS, denominada processo PETROSIX. Este processo tem como finalidade extrair óleo, gás e enxofre do folhelho pirobetuminoso, também chamado comercialmente de xisto betuminoso. A extração é feita por meio da retortagem do folhelho pirobetuminoso em um reator de leito móvel, através de aquecimento em meio controlado.

Os estudos sobre o comportamento do folhelho pirobetuminoso no decorrer deste aquecimento, denominado pirólise, são importantes porque permitem desenvolver conhecimento para aumentar a eficiência do processo, ou projetar novas tecnologias para extração de hidrocarbonetos dos folhelhos pirobetuminosos, além de contribuir também para o conhecimento dos subprodutos, resíduos e rejeitos gerados no processo de beneficiamento.

O grande interesse no desenvolvimento e fundamentação deste trabalho é melhorar o entendimento da influência da pirólise do folhelho pirobetuminoso, principalmente em relação à alteração da petrofábrica, em suas duas camadas exploradas. Obter o conhecimento deste mecanismo será útil para ampliar a eficiência da conversão da matéria orgânica (querogênio) em óleo e gás. A ausência de bibliografia específica, que caracteriza a influência do processo de pirólise no folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul, é a motivação principal para realização deste trabalho, pois este tema tem aplicação direta no processo industrial.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho foi desenvolvido para conhecer melhor o comportamento das camadas de folhelho pirobetuminoso no seu processo de beneficiamento térmico, denominado de processo PETROSIX. O conhecimento desta caracterização pode ser útil na otimização em seu processo de exploração.

Assim, o objetivo geral é determinar transformações composicionais, mineralógicas e texturais, ocorridas nas camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul, ocasionadas pelo processo térmico de pirólise. Como objetivos específicos para a caracterização do folhelho pirobetuminoso e do material retornado, produto da pirólise, tem-se:

- a) Caracterizar as variações químicas, mineralógicas e de petrofábrica de amostras de folhelho pirobetuminoso e de material retornado;
- b) Determinar, por meio de análises térmicas, modificações das fases cristalinas durante o processo térmico de pirólise;
- c) Verificar a existência de heterogeneidades composicionais, mineralógicas e texturais, entre as camadas de folhelho pirobetuminoso exploradas pela UN-SIX/PETROBRAS.

## 1.2 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada na região sudoeste do estado do Paraná, em jazidas exploradas pela UN-SIX da PETROBRAS. Essa unidade encontra-se no município de São Mateus do Sul, a aproximadamente 140 quilômetros de distância da cidade de Curitiba, capital do Paraná.

A FIGURA 1 apresenta a localização da cidade de São Mateus do Sul, juntamente com os dois principais acessos rodoviários, um pela BR 277 seguida pelo PR 151, que passam pela cidade de Palmeira; e o outro pela BR 478, conhecida como Rodovia do Xisto, que passa pela cidade de Lapa.



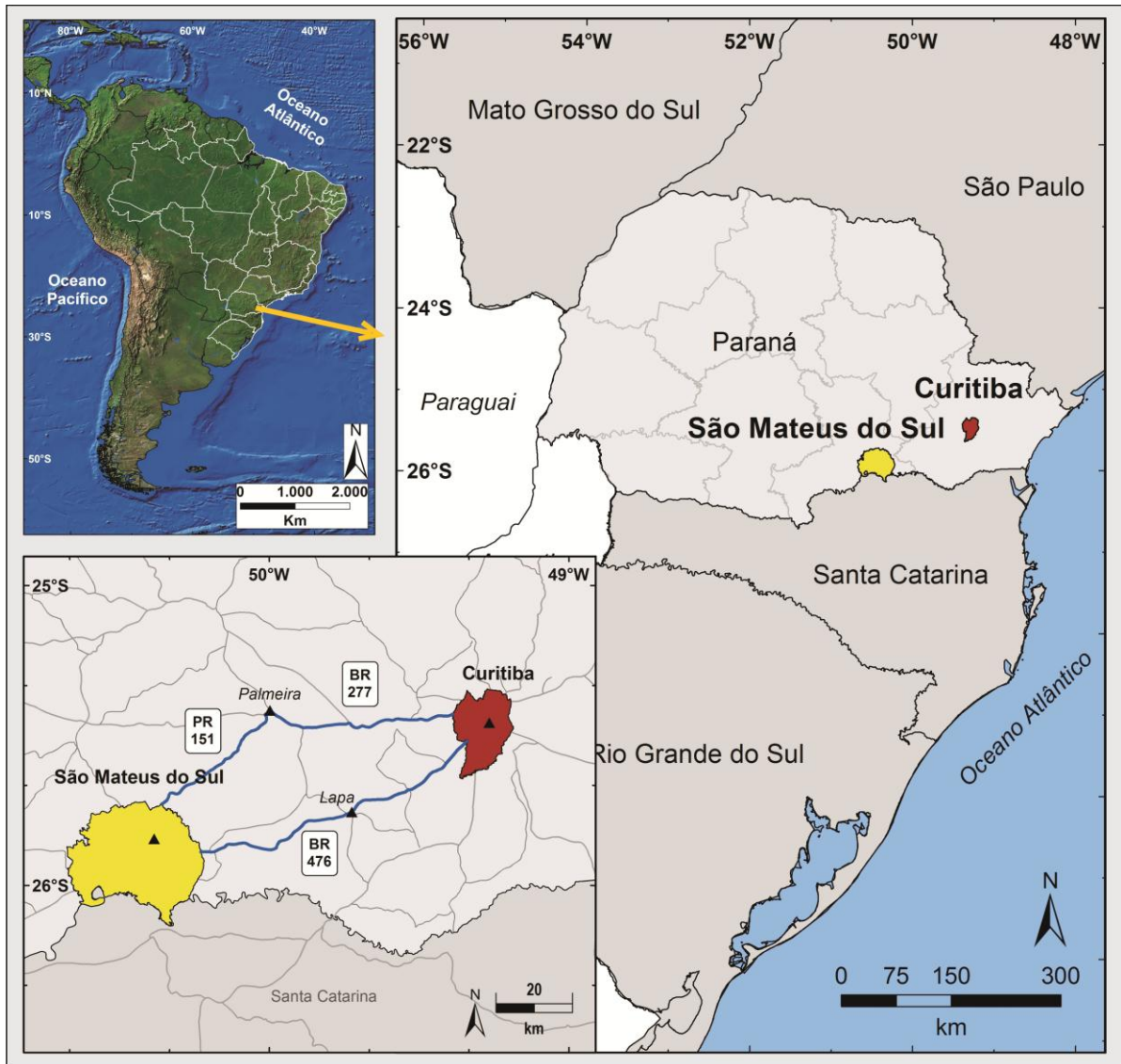


FIGURA 1 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DA REGIÃO EM ESTUDO

A área de exploração, local onde foram coletadas as amostras, é constituída pelas minas Dois Irmãos e Rio das Pedras. Na foto aérea, cedida pela UN-SIX/PETROBRAS, observa-se a localização das minas Dois Irmãos e Rio das Pedras, a área industrial, que está a uma distância de aproximadamente 7 quilômetros da Mina Dois Irmãos, explorada no momento; e a cidade de São Mateus do Sul (FIGURA 2).



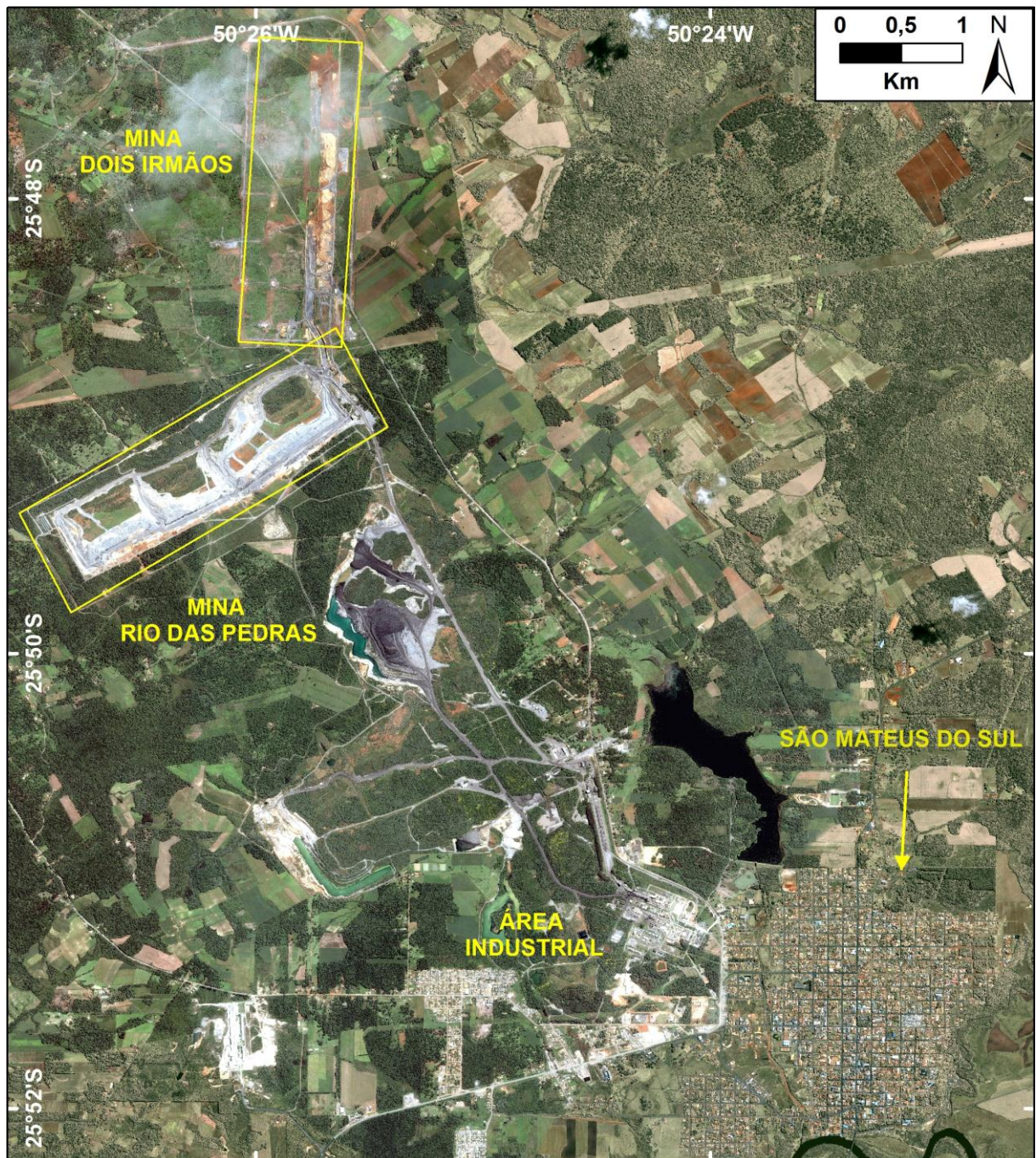


FIGURA 2 – FOTO AÉREA DA CIDADE DE SÃO MATEUS DO SUL, PR E DA UN-SIX/PETROBRAS  
FONTE: modificada de UN-SIX/PETROBRAS (2009)

## 2 GEOLOGIA REGIONAL

A principal bibliografia adotada para descrever a geologia regional foi a de MILANI *et al.* (2007, sendo a área de estudo inserida no contexto geológico da Formação Irati – Membro Assistência, situada na porção leste da Bacia do Paraná.

### 2.1 BACIA DO PARANÁ

A bacia sedimentar do Paraná compreende a região centro-leste da América do Sul, incluindo partes do território do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, totalizando uma área de aproximadamente 1.500.000 km<sup>2</sup> (MILANI *et al.*, 2007). No Brasil, alcançando uma área com mais de 1.000.000 km<sup>2</sup>, a bacia sedimentar engloba os estados de Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, e parte dos estados de Minas Gerais e Goiás (MILANI, 1997) (FIGURA 3).

Segundo MILANI *et al.* (2007), a Bacia do Paraná é uma bacia intracratônica que se desenvolveu durante as eras Paleozoica e Mesozoica e que comporta um registro estratigráfico entre o Ordoviciano Superior e o Cretáceo Superior, com espessura máxima que ultrapassa 7.000 metros e preenchimento sedimentar e magmático. A bacia teve sua origem como um golfo aberto, com um fechamento ao longo da evolução fanerozoica da margem sudoeste do Gondwana em direção ao assoalho oceânico de Panthalassa (FIGURA 4).

O arcabouço estratigráfico da Bacia do Paraná, segundo MILANI (1997), compreende seis supersequências ou unidades estratigráficas: Supersequência Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Supersequência Paraná (Devoniano), Supersequência Gondwana I (Neocarbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Supersequência Bauru (Cretáceo). Cada uma dessas supersequências tem sua evolução condicionada por fatores particulares em termos de clima e tectônica, constituindo sucessivas fases de subsidência e deposição. A FIGURA 5 apresenta a carta estratigráfica da Bacia do Paraná proposta por MILANI *et al.*, 2007.

As supersequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I apresentam registros de ciclos transgressãois-regressivos paleozoicos de variação do nível de base. As supersequências Gondwana II, Gondwana III e Bauru representam sucessões sedimentares continentais mesozoicas com rochas ígneas associadas (MILANI *et al.*, 2007).

Com base no conteúdo fossilífero até hoje identificado, a Supersequência Gondwana I possui registros de rochas sedimentares entre o Westphaliano e o Scythiano, aproximadamente de 310 a 245 Ma, e engloba o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná, com uma espessura total máxima da ordem de 2.500 metros. Essa supersequência compreende os Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois. O Grupo Passa Dois é composto pelas formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro. Segundo SCHNEIDER *et al.* (1974), a Formação Irati pode ser subdivida em dois Membros, Taquaral e Assistência, sendo essa subdivisão passível de ser efetuada praticamente em toda a Bacia do Paraná. HACHIRO *et al.* (1993) propuseram que a unidade litoestratigráfica Irati fosse promovida à classe de subgrupo e seus membros Taquaral e Assistência à categoria de formação.

A Bacia do Paraná apresenta duas unidades estratigráficas com potencial de rochas geradoras, a Formação Ponta Grossa e a Formação Irati, sendo que dados geoquímicos indicam que os folhelhos do Membro Assistência apresentam os melhores potenciais geradores da bacia (ZÁLAN *et al.*, 1990 *apud* ARTUR e SOARES, 2002). O sistema petrolífero tem como rochas geradoras os folhelhos pirobetuminosos da Formação Irati e como reservatório os arenitos da Formação Rio Bonito (Grupo Guatá). A matéria orgânica deste sistema é predominantemente algal, com composição lipídica e com tendência a gerar óleo. Os óleos relacionados a esses folhelhos foram gerados certamente por um aquecimento influenciado pelo calor de corpos intrusivos (MILANI *et al.*, 2007).

Os folhelhos da Formação Ponta Grossa apresentam potencial conhecido para gás e condensado, sendo comprovado seu avançado nível de maturação termal em grande parte da bacia (ZÁLAN *et al.*, 1990 *apud* ARTUR; SOARES, 2002). Índícios de gás e condensado foram encontrados nos arenitos do Grupo Itararé em poços perfurados na região central da bacia, alguns poucos também na Formação Furnas (Supersequência Paraná). Estes gases e condensados mostraram correlações geoquímicas com os extratos orgânicos dos folhelhos da Formação Ponta Grossa (MILANI *et al.*, 2007).



Quanto ao arcabouço tectônico, a Bacia do Paraná é marcada pela presença de grandes lineamentos estruturais de direções orientadas preferenciais NW-SE, NE-SW e E-W. Essas feições estão relacionadas com reativações de estruturas herdadas do embasamento, recorrentes durante a evolução da bacia (ZÁLAN *et al.*, 1987). Extensas zonas de falha, de direção NW-SE, são consideradas como responsáveis pela delimitação dos depocentros formados durante a evolução da bacia, seguindo a direção NE-SW ocorrem zonas de fraqueza reativadas durante a evolução da bacia. Durante o Eocretáceo, os lineamentos de direção NW-SE foram reativados e condicionaram o alojamento de diques de diabásio e outros corpos ígneos associados ao magmatismo Serra Geral, enquanto que as falhas de orientação NE-SW teriam permanecidas inativas (ALMEIDA, 1969). Na direção E-W, acredita-se que os lineamentos datariam do Triássico, e estariam relacionados com o desenvolvimento do Atlântico Sul (ZÁLAN *et al.*, 1987) .

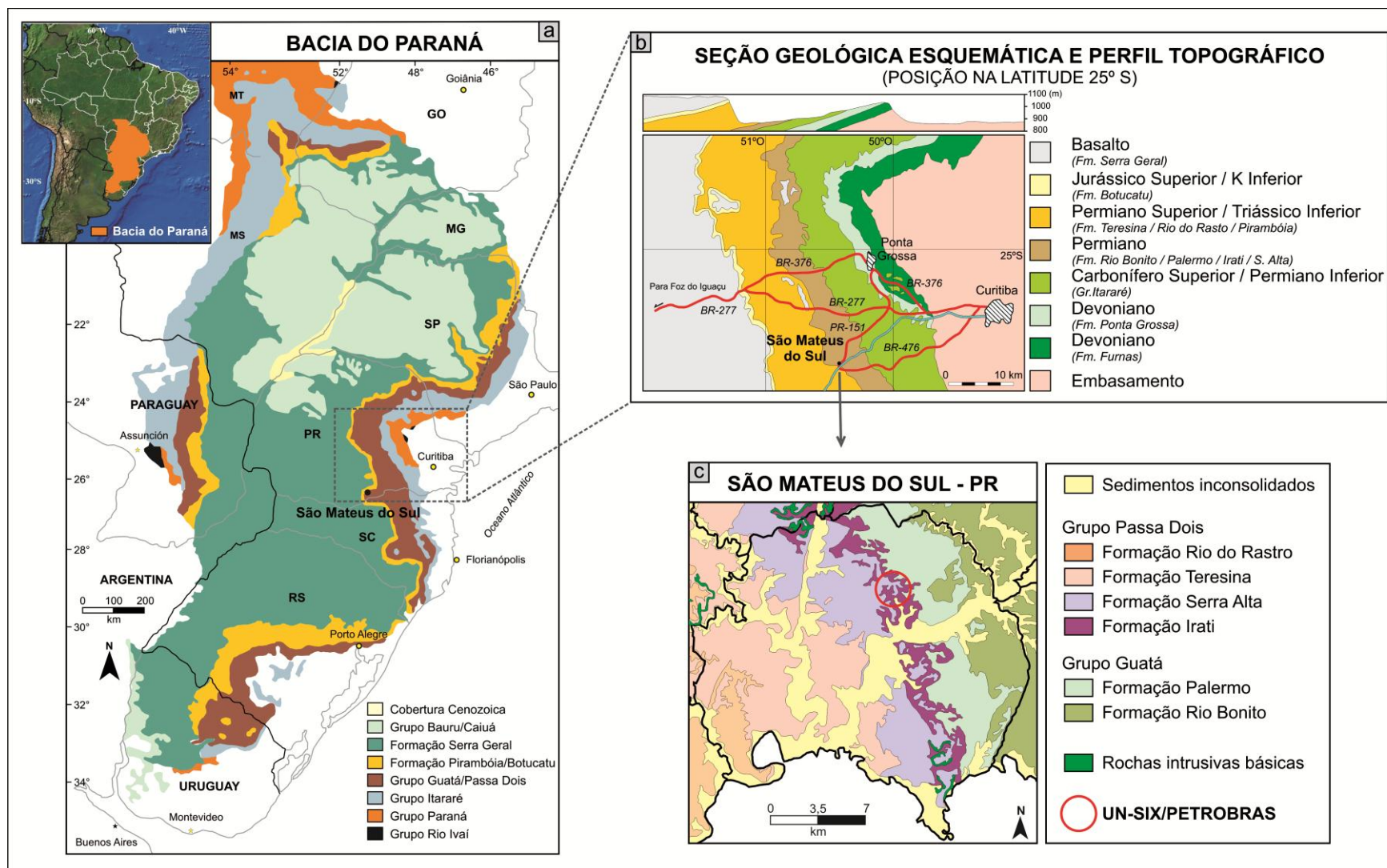


FIGURA 3 – LOCALIZAÇÃO GEOLÓGICA DA UN-SIX/PETROBRAS

(a) Bacia do Paraná (b) Seção Geológica Esquemática e Perfil Topográfico. (c) Afloramento da Formação Irati em São Mateus do Sul – PR

FONTE: (a) Adaptado de VESELY, 2006. (b) Adaptado de MILANI *et al.*, 2007. (c) MINEROPAR, 2011.

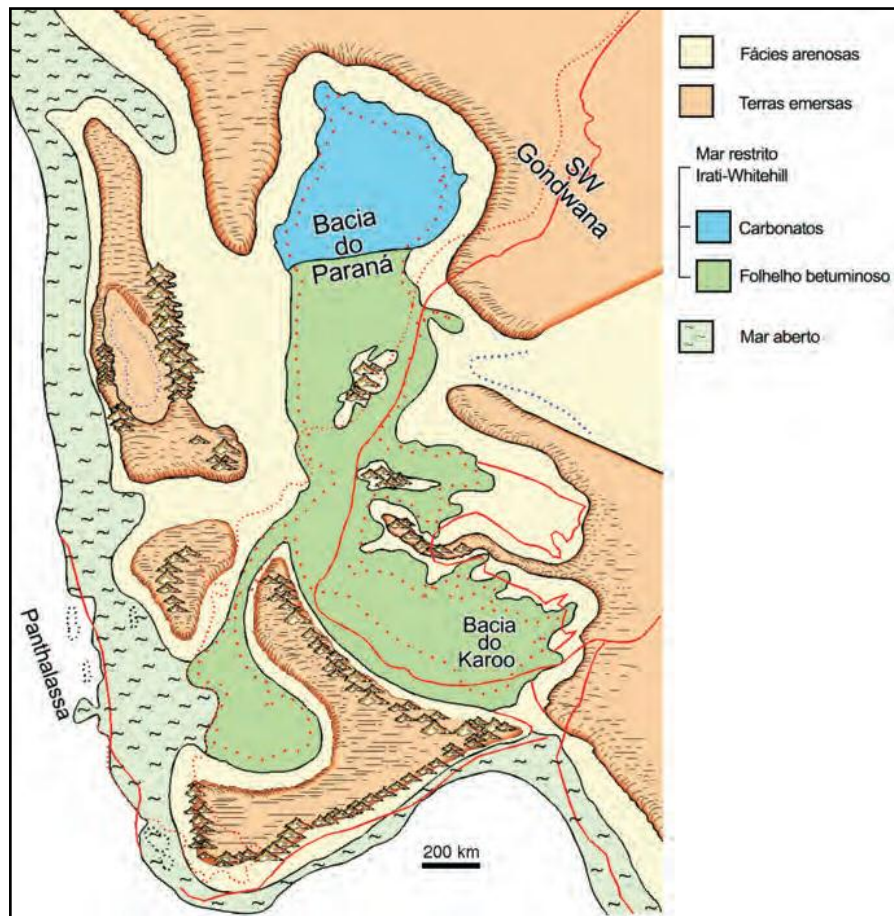


FIGURA 4 – CONFIGURAÇÃO PALEOGEOGRÁFICA DO MAR RESTRITO DE IRATI  
 FONTE: LAVINA, 1991 *apud* MILANI *et al.*, 2007





## 2.2 FORMAÇÃO IRATI - MEMBRO ASSISTÊNCIA

O Formação Irati ocupa uma área de 1 milhão de km<sup>2</sup>, abrangendo, no Brasil, os estados de Mato Grosso, Goiás, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e parte do Paraguai, Uruguai e Argentina. Essa formação está cronoestratigraficamente situada no Permiano Superior e registra o máximo da inundação no final do Paleozoico da Bacia do Paraná (MILANI *et al.*, 2007). Na região de São Mateus do Sul (área da UN-SIX/PETROBRAS), afloram rochas do Membro Assistência, que foram datadas em  $278,4 \pm 2,2$  Ma por meio de zircões presentes em níveis tufáceos (SANTOS *et al.*, 2006).

A parte basal da Formação é representada pelo Membro Taquaral, que apresenta siltitos e folhelhos de coloração cinza claro, físseis e com laminação paralela ao acamamento. O Membro Assistência é caracterizado por uma sequência superior composta por folhelhos pirobetuminosos intercalados com horizontes de calcários dolomíticos, depositada em ambientes marinhos de água rasas (ARAUJO, 2001). Seu conteúdo fóssilífero compreende principalmente os répteis *Mesosaurus brasiliensis* e *Stereosternum tumidum*, restos de vegetais, de peixes e de crustáceos, além de palinomorfos (MILANI *et al.*, 2007; ROHN *et al.*, 2003). Na Formação Irati também há ocorrência de material vitroclástico derivado da queda de cinzas.

Nos estados do Rio Grande do Sul e Paraná, a divisão das camadas pirobetuminosas é bem demarcada, ao passo que no estado de São Paulo observa-se um aumento na deposição dos carbonatos e uma diminuição na espessura das camadas de folhelho. Em São Paulo, há uma alternância rítmica de folhelho e carbonato, que está relacionada a variações climáticas. A deposição de carbonato relaciona-se a uma fase de maior salinidade e maior evaporação (período mais seco e ambiente raso), enquanto que a deposição de folhelho associa-se a uma fase de transgressão (período mais úmido) e de menor salinidade da água (ARAUJO, 2001). Na região onde o suprimento de terrígenos foi mais constante, áreas ocidental e central, houve a formação dos folhelhos betuminosos (HACHIRO, 1996).

Na região de São Mateus do Sul – PR, o Membro Assistência, é composto por espessas camadas de folhelhos intercaladas com camadas de calcários, e apresenta nódulos de marga dolomítica associados aos folhelhos, sendo individualizados em unidades da base para o topo: camada basal, segunda camada

betuminosa, camada intermediária e primeira camada betuminosa. As camadas basal e intermediária compreendem, litologicamente, carbonatos com níveis milimétricos a centimétricos de folhelhos pirobetuminosos. A primeira e a segunda camada betuminosa são caracterizadas por rochas pelíticas com boa fissilidade, e são comumente denominadas de folhelhos oleígenos devido ao elevado teor de betume presente (ARAUJO, 2001).

Segundo ANJOS *et al.* (2006), a composição mineralógica dos folhelhos pirobetuminosos apresenta predominância de argilominerais aluminosos no sul da bacia e magnesianos no norte. O folhelho de São Mateus do Sul é composto predominantemente por montmorilonita, illita, caolinita e quartzo, sendo a pirita um mineral acessório.

As illitas e caolinitas encontradas em bacias sedimentares, em sua maioria, têm origem detrítica ou são produto de alteração de minerais detríticos. As esmectitas podem ter gênese diversa, formando tanto como produto de alteração de minerais pré-existentes como por autigênese. Em ambientes com disponibilidade de álcalis formam-se as esmectitas dioctaédricas, como a montmorilonita. Em ambientes com alta concentração de magnésio, é comum a formação de esmectita trioctaédrica, talco, querolita, serpentina, paligorsquita-sepiolita, e minerais interestratificados. Nessas condições, argilominerais detríticos como a caolinita e a illita tendem a se transformar em esmectitas (ANJOS *et al.*, 2006).

A presença de sulfetos (principalmente pirita), observados nos folhelhos pirobetuminosos, está relacionada ao ambiente anóxico. No ambiente de deposição do folhelho, a tendência é de que o fundo do corpo d'água tenha pouco oxigênio e, quanto mais próximo à superfície da lâmina d'água, mais oxigênio há, permitindo assim a proliferação de plâncton, que posteriormente será preservado no fundo anóxico. A entrada da água do mar traz sulfatos, que com a falta de oxigênio são reduzidos para enxofre. Este enxofre se combina com o ferro para formar a pirita (SAMPAIO, 2009).

A reconstrução de um cenário paleoambiental da Formação Irati e a sua deposição são bastante discutidas. Apesar das diferentes interpretações, é evidente o senso comum de que o paleoambiente deposicional está estreitamente relacionado com condições marinhas (rasas), em clima quente com interferência da salinidade.

SCHNEIDER *et al.* (1974) interpretaram que as litologias da Formação Irati representam um ambiente marinho de águas calmas. PETRI e FÚLFARO (1983) *apud* SAMPAIO (2009), por falta de fósseis tipicamente marinhos, atribuem para deposição desta formação um ambiente lagunar.

MILANI (1997) postulou que a Formação Irati está associada a uma sedimentação de um ciclo de 3ª ordem, enquanto que a ciclicidade da referida formação retrata variações de 4ª ordem do nível relativo do mar. Um progressivo enriquecimento orgânico acompanha a sucessão de estratos transgressivos no mesmo sentido, que culminam nos folhelhos pirobetuminosos associados à máxima inundação de cada um dos ciclos de 4ª ordem. Ainda de acordo com este autor, o registro sedimentar observado nas rochas do Membro Assistência retrata um ambiente com severas restrições à circulação de água com alta salinidade. Para MILANI (1997), esta unidade representa um contexto de deposição em um golfo ou em um mar epicontinental com águas hipersalinas, o que também está de acordo com a interpretação de ARAÚJO (2001), que pressupõe a existência de um mar restrito, com comunicação interna plena. Corroborando, SANTOS NETO (1993) atribui o Membro Assistência da Formação Irati, dentre as condições geológicas possíveis, como um ambiente aquático anóxico de bacia anóxica com circulação restrita, sendo que existem dados geoquímicos que confirmam que sua deposição tenha sido sob condições de salinidade elevada.

Com relação ao potencial gerador dos folhelhos pirobetuminosos, estes são enriquecidos em matéria orgânica, apresentando teores de Carbono Orgânico Total (COT) entre 10 e 25% em São Mateus do Sul (SAMPALIO, 2009).

De acordo com MOREIRA (1981), os folhelhos pirobetuminosos no Brasil, segundo país em recursos provenientes dessa rocha, apresentam depósitos de idade:

- a) Devoniana: Formação Curuá – Pará, Amazonas e Amapá;
- b) Permiana: Formação Irati – Bacia do Paraná e Formação Santa Brígida – Bahia;
- c) Cretácea: Formação Codó – Maranhão e Formação Santana – Ceará
- d) Terciária: Grupo Taubaté – Vale do Paraíba do Sul

Estudos para exploração de folhelhos pirobetuminosos foram realizados nos depósitos do Terciário do Vale do Paraíba e no Permiano da Formação Irati, sendo explorado apenas o depósito do Permiano (HACHIRO, 1996). Os depósitos do Vale do Paraíba têm características que não os tornam promissores para extração, como: alto teor de umidade, baixo teor de óleo, complexas condições litoestratigráficas e localização em região extremamente crítica do ponto de vista socioeconômico (SALVADOR, 2001). A escolha pelo depósito do Permiano, lavra localizada na cidade de São Mateus do Sul – PR, é devido a fatores como: espessura de capeamento, espessura útil e teor médio em óleo.

## 2.3 ROCHAS OLEÍGENAS

As rochas oleígenas são geradas a partir da transformação da matéria orgânica acumulada em rochas sedimentares, quando submetidas a condições termoquímicas adequadas ao longo do tempo geológico. O estágio de evolução desse processo é um dos diferenciais em relação ao petróleo convencional, pois consideradas como rochas potencialmente geradoras de petróleo, estas não passam do primeiro estágio de maturação do petróleo (diagênese) (TISSOT e WELTE, 1984), sendo imaturas na degradação do querogênio (FIGURA 6).

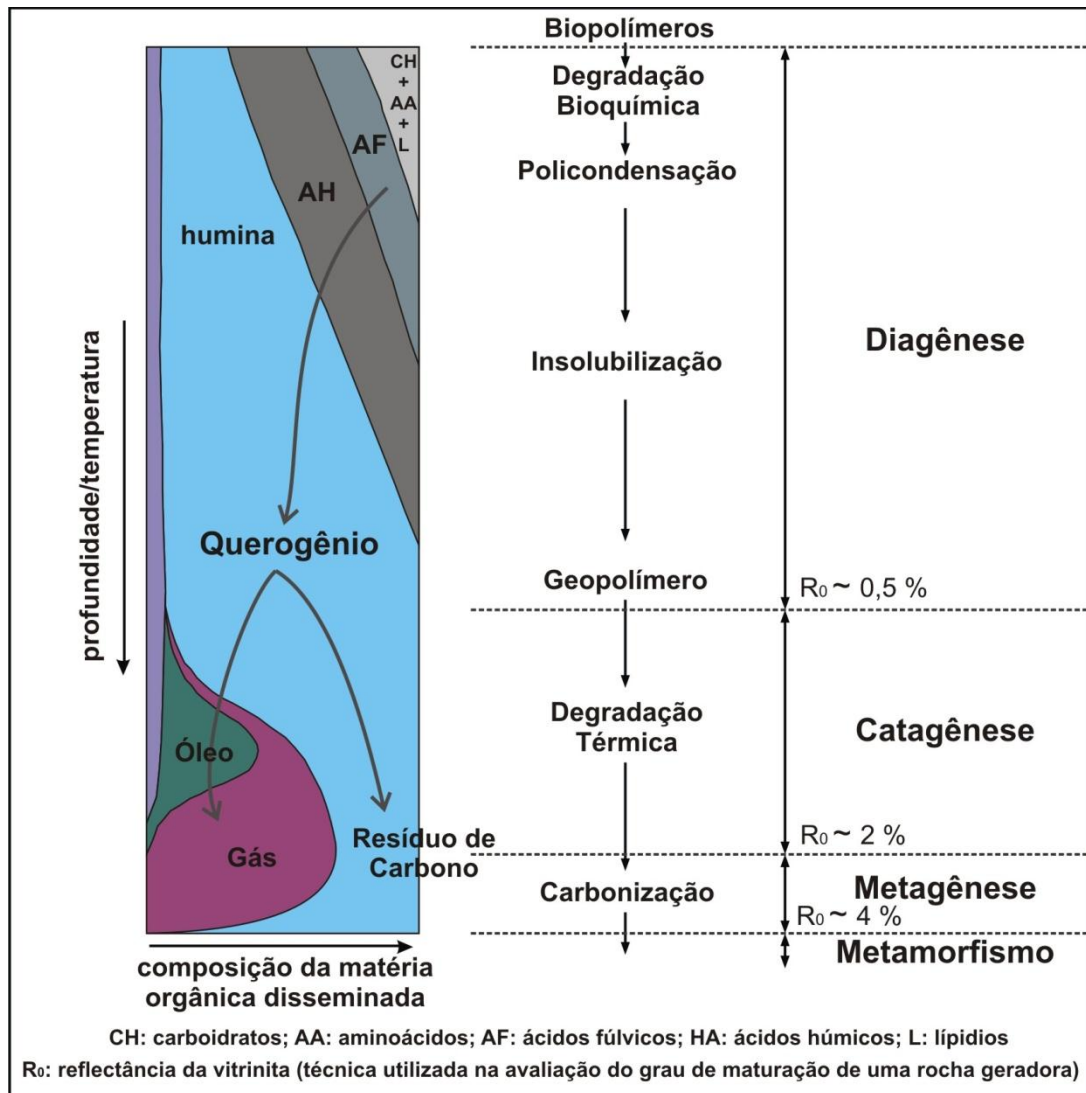


FIGURA 6 – ESQUEMA GERAL DA EVOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.

A partir do sedimento depositado até a zona metamórfica. Segundo TISSOT e WELTE (1984), esta evolução é dividida em três principais estágios: diagênese, catagênese e metagênese.

FONTE: modificado de TISSOT e WELTE (1984)

Assim, as rochas oleígenas são consideradas como rochas sedimentares de granulação fina, contendo querogênio em sua matriz mineral. Litologicamente, estas rochas constituem um grupo diversificado, incluindo complexos orgânicos em folhelhos, margas e calcários. Sua matriz mineral é formada principalmente por quartzo, feldspatos, argilominerais e outros minerais (EASAC, 2007). Segundo YEN e CHILINGARIAN (1976), as rochas oleígenas apresentam um padrão de componentes como representado na FIGURA 7.

O teor de matéria orgânica destas rochas é altamente variável. Nos depósitos da Estônia, por exemplo, estes valores atingem até 25% em média na jazida (EASAC, 2007).

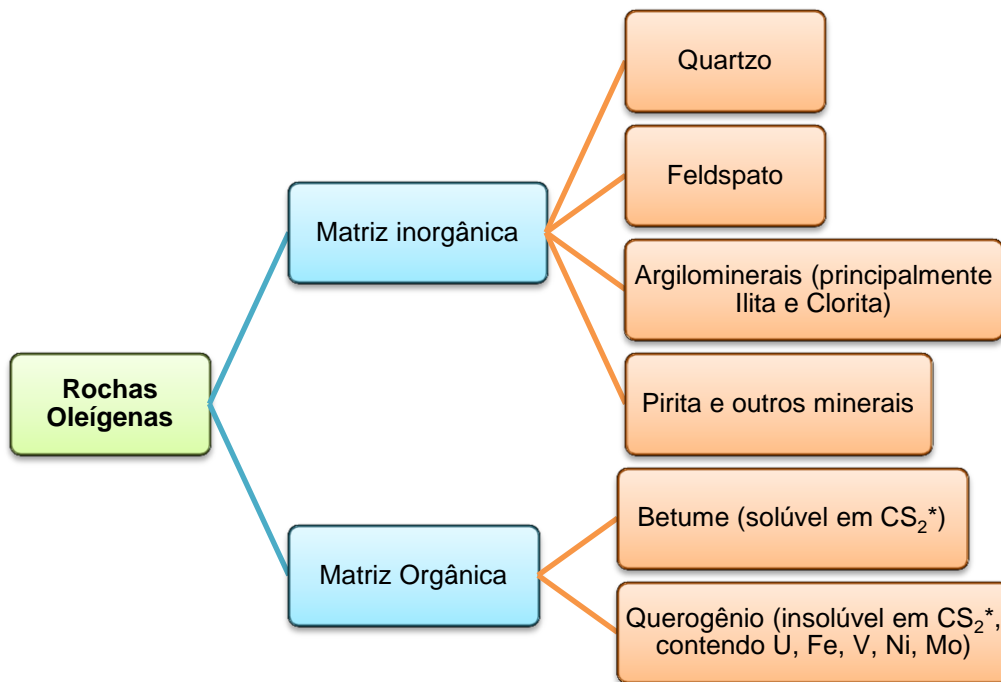


FIGURA 7 – ESQUEMA GENERALIZADO DOS COMPONENTES DAS ROCHAS OLEÍGENAS

\*CS<sub>2</sub>: sulfeto de carbono.

FONTE: adaptado de YEN e CHILINGARIAN (1976)

Em sua matriz orgânica, há presença de betume e querogênio. O querogênio é definido como a fração insolúvel da matéria orgânica. Quimicamente é uma macromolécula constituída por núcleos aromáticos ligados por pontes de cadeias alifáticas lineares ou ramificadas, apresentando grandes proporções de compostos não-saturados e inúmeros compostos instáveis, além da presença de compostos sulfurados e nitrogenados em elevadas proporções (ALMEIDA, 2005). Em contraste com o querogênio, o betume, presente em pequenas quantidades, se dissolve em solventes orgânicos.

A proporção entre os três elementos mais abundantes no querogênio (C, H, O), varia consideravelmente em função da origem e evolução da matéria orgânica, podendo ser classificados, segundo TISSOT e WELTE (1984), em três tipos (FIGURA 8):

- a) Tipo I: rico em hidrogênio e pobre em oxigênio, derivado de algas e bactérias, encontrado em rochas depositadas em ambiente lacustre. Corresponde por sua composição ao melhor tipo de matéria orgânica para geração de hidrocarbonetos líquidos e gasosos.

- b) Tipo II: menos enriquecido em hidrogênio, e mais rico em oxigênio do que o do Tipo I, derivado de matéria orgânica algal de origem marinha. Ainda adequado à formação de hidrocarbonetos.
- c) Tipo III: agrupa um conjunto de matéria orgânica com muito oxigênio e pouco hidrogênio, mais compatível à geração de hidrocarbonetos gasosos. Derivado de matéria orgânica de origem terrestre, principalmente vegetais superiores. O Tipo III é frequentemente encontrado em ambientes de deposição marinha deltaico.

Alguns autores consideram ainda a existência de um quarto tipo de querogênio:

- d) Tipo IV: engloba a matéria orgânica oxidada, não possuindo qualquer potencial para a geração de óleo e gás.

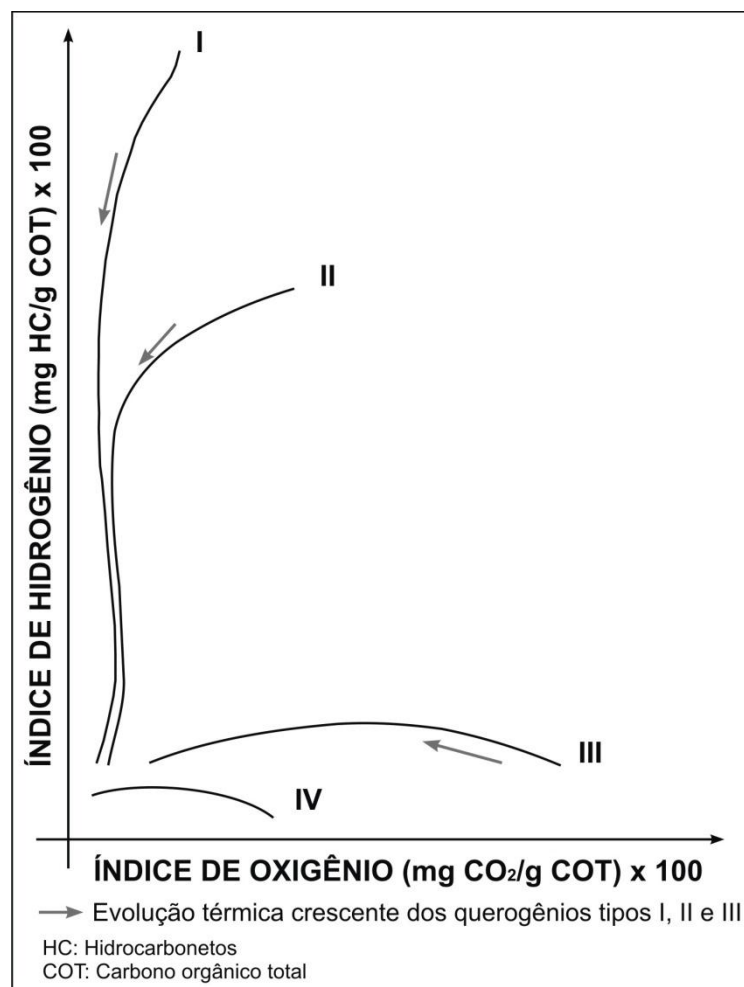


FIGURA 8 – DIAGRAMA DE VAN KREVELEN, PRINCIPAIS TIPOS DE QUEROGÊNIO  
FONTE: modificado de TISSOT e WELTE (1984)

A ocorrência de tipos de querogênio com características intermediárias entre os tipos citados é comum, resultando em diferentes proporções de matéria orgânica terrestre e marinha em um mesmo ambiente.

Uma comparação da composição elementar do querogênio das rochas oleígenas com a matéria orgânica das rochas geradoras de petróleo convencional mostra que, de acordo com a classificação anteriormente descrita, a matéria orgânica das rochas oleígenas pertence ou ao Tipo I ou ao Tipo II. Não há rocha oleígena relacionada ao Tipo III. As concentrações de matéria orgânica do Tipo III, derivadas de plantas superiores, são geralmente classificadas como carvão ou rocha oleígena carbonosa acompanhando a evolução do carvão. Além disso, este tipo de material geralmente produz grandes quantidades de gás e apenas uma quantidade limitada de óleo através de processo térmico (TISSOT e WELTE, 1984).

Nos folhelhos da Formação Irati (Membro Assistência), estudos de SANTOS NETO (1993), feitos por diferentes métodos de geoquímica orgânica (pirólise Rock-Eval, por exemplo) indicam que a matéria orgânica é essencialmente do Tipo II/I. Os valores de índice de reflectância da vitrinita em torno de 0,4% apontam que a matéria orgânica é imatura (pouco evoluída termicamente).

A composição da matéria orgânica depende do ambiente de sedimentação e de sua diagênese. Os principais ambientes deposicionais que favorecem a deposição e preservação de matéria orgânica oleígena, segundo DUNCAN (1967), são:

- a) Bacias de grandes lagos: deposições especialmente de origem tectônica durante a orogênese. A mineralogia dessas rochas hospedeiras está relacionada com margas ou carbonatos argilosos. Seus sedimentos associados incluem tufo vulcânicos e minerais salinos, como os encontrados na Formação Green River nos Estados Unidos, com até 600 metros de espessura.
- b) Mares rasos epicontinentais: representados por plataformas continentais grandes e estáveis com depósitos finos de rochas oleígenas. A mineralogia é composta principalmente por sílica e argilominerais, mas carbonatos também podem estar presentes. O principal depósito representante desse ambiente é o da Formação Irati no Brasil.



Os mares rasos incluem aqueles formados em ambientes cratônicos epicontinentais e também bacias geossinclinais. Esses depósitos, quando soterrados a grandes profundidades, sofrendo dobramentos, podem resultar em rochas oleígenas com baixo teor de matéria orgânica. Somente os depósitos mais novos apresentam potencial de aproveitamento devido à possibilidade de reduzida diagênese e menores perdas.

- c) Pequenos lagos, brejos e lagoas associados com pântanos: associada sempre a depósitos de carvão, onde as rochas oleígenas carbonosas estão sobrepostas a camadas de carvão. A principal característica dessas rochas oleígenas, geradas nesse ambiente é a fina laminação de camadas alternadas de matéria orgânica e minerais. Comum em sedimentação calma, onde os minerais ou são precipitados de soluções (carbonatos), ou transportados como detritos muito finos (minerais de argila e silte), sugerindo também sucessão de eventos sazonais ou periódicos. Essa situação é típica de depósitos encontrados em Fushun, na China.

O ambiente de deposição não afeta apenas a composição do querogênio, também tem forte impacto no teor mineral e composição química. Um exemplo são as variações de nível de água e taxa de evaporação ocorridas durante a deposição das rochas oleígenas da Formação *Green River* nos Estados Unidos, que conduziram à acumulação de carbonatos ricos em sódio e alumínio. Em depósitos da Estônia, algumas regiões apresentam alta concentração de urânio (USGS, 2006).

Como visto acima, as rochas oleígenas são depositadas em diversos tipos de ambiente de sedimentação. Baseado nisto, HUTTON (1987) desenvolveu um esquema de classificação muito utilizado em rochas oleígenas (FIGURA 9). A classificação também reflete diferenças na composição da matéria orgânica.

De acordo com essa classificação, rochas enriquecidas em matéria orgânica são divididas em carvões húmicos, rochas oleígenas e rochas impregnadas, sendo exemplo destas últimas as areias betuminosas.

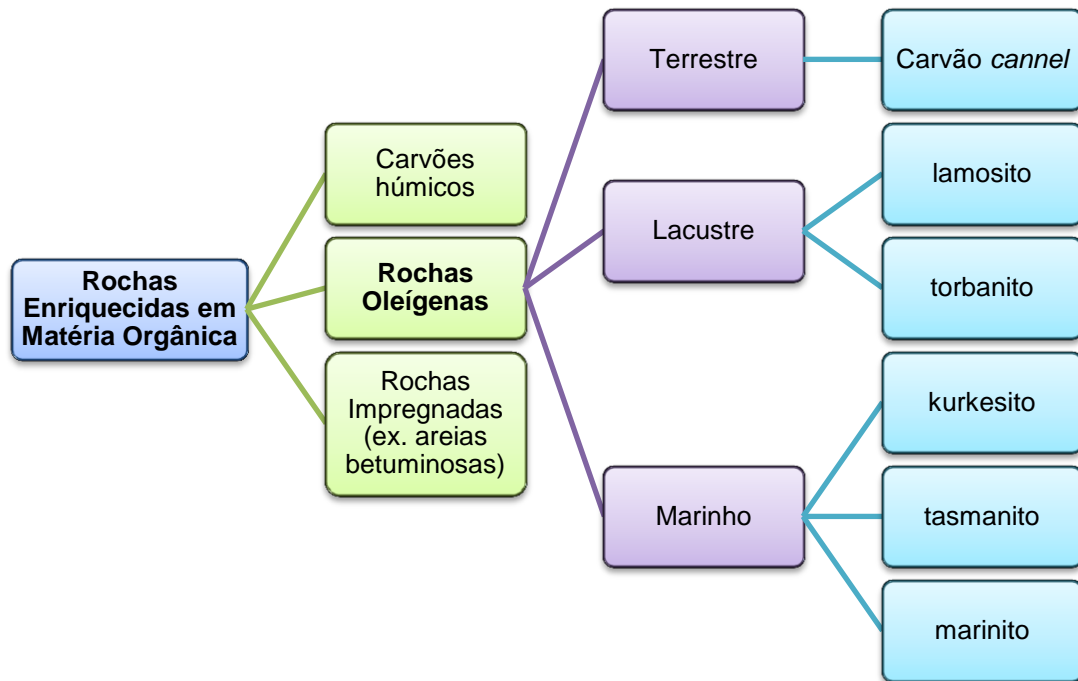


FIGURA 9 – CLASSIFICAÇÃO DAS ROCHAS OLEÍGENAS  
FONTE: HUTTON (1987)

As rochas oleígenas são divididas em terrestres, lacustres e marinhas, conforme o ambiente onde ocorreu a deposição da biomassa. As rochas oleígenas terrestres ou carvão *cannel* são depositadas em águas anóxicas e possuem grande quantidade de hidrogênio, são geralmente ricas em óleo proveniente de matéria orgânica de lipídios derivados de resinas de plantas, pólenes, esporos, ceras vegetais e plantas vasculares. Os depósitos geralmente são de tamanho pequeno, porém podem conter elevada porcentagem em óleo. Usualmente ocorrem no topo e na base de carvões comuns. Um exemplo desta ocorrência está no nordeste de Ohio, Estados Unidos.

As rochas oleígenas lacustres são constituídas dos tipos lamosito e torbanito. O óleo gerado destes depósitos é proveniente de matéria orgânica derivada de algas e/ou bactérias, além de quantidades variáveis de restos de plantas superiores. No lamosito o principal constituinte orgânico é a lamalginita derivada de algas planctônicas. Os maiores depósitos do tipo lamosito são os da *Formação Green River*, no oeste dos Estados Unidos. O torbanito, nomeada após descoberta por Torbane Hill, na Escócia, tem matéria orgânica derivada de lipídios provenientes da alga *Botryococcus*.

As rochas oleígenas marinhas consistem em três variedades, kurkesito, tasmanito e marinito. A matéria orgânica destes depósitos são geralmente lipídios

originados de algas. O principal componente orgânico do kurkesito é telalginita derivada da alga verde *Gloecocapsomorpha*. O depósito de kurkesito na Estônia possui um dos maiores teores de conteúdo orgânico, chegando a 40% pontualmente. O tasmanito, em homenagem ao depósito na Tasmânia, é constituído principalmente pela alga *Tasmanites*. No marinito seus componentes orgânicos principais são lamalginita e bituminita derivado de fitoplâncton. Os depósitos de marinito são abundantes, um dos principais exemplares é o da Formação Irati no Brasil.

### 3 FOLHELHO PIROBETUMINOSO

Os folhelhos pirobetuminosos são rochas oleígenas, definidas como folhelhos carbonosos contendo hidrocarbonetos disseminados em sua matriz mineral. A maior parte de sua matéria orgânica é insolúvel em solventes orgânicos comuns, sendo, portanto decomposta por aquecimento para liberação de tais materiais (YEN e CHILINGARIAN, 1976). Este processo térmico de beneficiamento para liberação da matéria orgânica produz um óleo semelhante ao petróleo e outros subprodutos derivados.

A maior parte dos folhelhos pirobetuminosos com características adequadas para beneficiamento no território nacional encontram-se na Formação Irati, Bacia do Paraná, sendo a jazida explotada localizada na cidade de São Mateus do Sul – PR. Nesta área, a Formação Irati é sobreposta por alguns metros de folhelhos e arenitos muito finos da Formação Serra Alta. A coluna de interesse econômico é composta de duas camadas de folhelhos pirobetuminosos, separadas por uma camada intermediária constituída por margas e siltitos. A camada superior apresenta teor médio de óleo de 6,4% com 6,4 metros de espessura média, e a inferior apresenta teor médio de óleo de 9,1% com 3,2 metros de espessura média. Embora a espessura da camada inferior seja de 3,2 metros, a lavra se restringe a 2 a 2,4 metros, proporcionando um teor aproximado de 11,5% (FIGURA 10).



FIGURA 10 – PERFIL ESTRATIGRÁFICO DA MINA RIO DAS PEDRAS, SÃO MATEUS DO SUL, PR  
FONTE: modificado de SANTOS (2010)

A camada intermediária é constituída na parte superior por intercalações de marga dolomítica e folhelho preto, denominado comercialmente calxisto, utilizado para produção de brita e corretivos de solos. Na parte inferior da camada intermediária ocorrem siltitos de coloração cinza escuro, não apresentando matéria orgânica em quantidades significativas (MILANI *et al.*, 2007).

Os folhelhos são rochas sedimentares de granulação muito fina que se formam pela consolidação de camadas de argila ou silte e apresentam uma estrutura laminada fina como característica principal no Membro Assistência. São pelitos argilosos, pirobetuminosos e ricos em matéria orgânica, de coloração cinza escuro a pretos, sendo sua matriz constituída principalmente de argilominerais e matéria orgânica, grãos de quartzo e feldspato angulosos a subangulosos e mica fina, na fração silte. Os minerais mais comuns são de sílica microcristalina, pirita e carbonato (HACHIRO, 1996).

Em relação à matriz orgânica, os folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul apresentam duas fases reconhecidas: o betume e o querogênio. O betume raramente ultrapassa 10% da matéria orgânica e é solúvel. O querogênio – fórmula aproximada  $C_{200}H_{300}SN_5O_{11}$  (PAN *et al.*, 1985) – é definido como a fração insolúvel em solventes orgânicos da matéria orgânica (ALMEIDA, 2005).

Um importante parâmetro relacionado com componentes químicos da matéria orgânica constituinte é a relação entre o conteúdo do hidrogênio e carbono, pois no processo de extração do óleo, quanto maior a concentração de hidrogênio, maior é capacidade de produção de hidrocarbonetos.

### 3.1 PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO

O aproveitamento do folhelho pirobetuminoso no Brasil teve sua primeira extração em 1934 na Bahia, e em 1935 em São Mateus do Sul. Em 1949, o Governo Federal decidiu estudar as potencialidades do folhelho pirobetuminoso e a viabilidade econômica de sua transformação industrial. Um ano mais tarde, foi criada a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB), incorporada à PETROBRAS, quando de sua criação em 1953. Em 1958 foi desenvolvido um novo processo de tratamento do folhelho pirobetuminoso, conhecido como PETROSIX, reconhecido mundialmente como o mais avançado no aproveitamento industrial

desse minério. Em 1972 entrou em operação a Usina Protótipo do Irati, sendo que a consolidação do processo PETROSIX ocorreu em 1991, quando entrou em operação o módulo industrial da usina paranaense (PETROBRAS, 2002).

A sede da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto está localizada no município de São Mateus do Sul – PR, a 140 quilômetros de Curitiba, onde também se encontram a mina e a área industrial. A Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – UN SIX processa diariamente cerca de 7800 toneladas de folhelho pirobetuminoso, que geram 3800 barris de óleo, 120 toneladas de gás combustível, 45 toneladas de gás liquefeito e 75 toneladas de enxofre (MILANI *et al.*, 2007).

O processo PETROSIX inclui procedimentos de mineração, trituração, processamento termo-químico do folhelho com obtenção dos produtos e subprodutos e uma recuperação da área afetada pela mineração (MILANI *et al.*, 2007).

### **3.1.1 Processo PETROSIX**

Como a jazida do folhelho pirobetuminoso na Formação Irati apresenta característica tabular, com grande extensão lateral e pouca profundidade, a mineração ocorre de forma superficial pelo método de tiras (*strip mining*), com recuperação simultânea da área minerada. As tiras são em média de 25 metros de largura e 2500 metros de comprimento (FIGURA 11).

A camada intermediária e as camadas de folhelho pirobetuminoso são desmontadas por explosivos antes de serem escavadas. O solo e a camada intermediária são removidos por uma escavadeira de arrasto de grande porte, a Dragline Marion 7500, com capacidade de movimentar 900 m<sup>3</sup>/h de material. O folhelho pirobetuminoso a ser beneficiado é retirado pelas escavadeiras de menor porte 150B e 195B, através da camada superior e inferior. O remanuseio das pilhas de estéril e eventuais apoios à Marion, à 150B e à 195B são feitos pela Dragline 7W (ATANÁSIO, 2002).

O folhelho pirobetuminoso é então transportado para britadores, que o reduzem a fragmentos variando de 6 a 70 milímetros. Esses fragmentos são transportados por correias a um reator cilíndrico vertical (retorta), para serem aquecidos por correntes gasosas em alta temperatura pelo processo de pirólise, que

ocorre a aproximadamente 500 °C, em atmosfera isenta de gás oxigênio. O folhelho pirobetuminoso permanece na retorta por cerca de 40 minutos. Neste processo, ocorre a conversão da matéria orgânica (betume e querogênio) em óleo e gás.

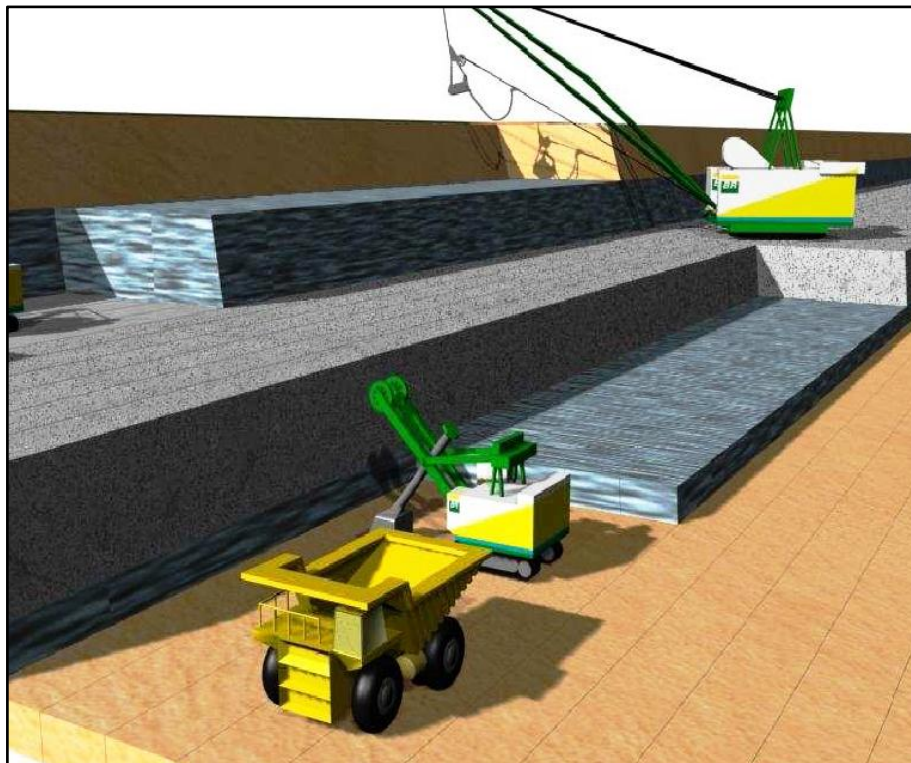


FIGURA 11 – EXPLORAÇÃO PELO MÉTODO DE TIRAS APLICADO NAS MINAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO IRATI EM SÃO MATEUS DO SUL, PR  
FONTE: SANTOS (2009)

No processo, uma parte da matéria orgânica decomposta vaporiza na forma de hidrocarbonetos gasosos, e uma fração da matéria orgânica não vaporiza e permanece agregada ao rejeito, como carbono residual. A corrente gasosa, após um processo de resfriamento, tem sua parte mais pesada condensada em forma de óleo, e a parte não condensável constitui o gás de pirólise. Os gases provenientes da retortagem contêm vapor d'água, hidrocarbonetos gasosos, gás sulfídrico e hidrogênio, entre outros gases.

A desvolatilização do folhelho pirobetuminoso ocorre de forma quase homogênea. A diferença está no conteúdo de matéria volátil nas diferentes regiões internas, causada pelo grande gradiente de temperatura intrapartícula (principalmente entre o centro e a superfície) existente durante o processo de pirólise. Este gradiente de temperatura é consequência da baixa condutividade

térmica do folhelho pirobetuminoso, possivelmente alterada ao longo do processo de pirólise (ALMEIDA, 2005).

As gotículas de óleo passam por dois outros equipamentos, ciclone e precipitador eletrostático, onde são coletados o óleo pesado e as partículas sólidas. O gás limpo de neblina de óleo passa por um compressor onde se divide em três correntes: uma retorna para o fundo da retorta, outra também volta à retorta após ser aquecida em um forno, e a terceira, denominada gás produto, vai para um condensador onde o óleo leve é recuperado. Depois de retirado o óleo leve, o gás é encaminhado à unidade de tratamento de gás para a produção de gás combustível e para a recuperação do gás liquefeito e do enxofre. O óleo produzido é vendido diretamente para as indústrias e também enviado para a REPAR (Refinaria Presidente Getúlio Vargas, Araucária, PR). A nafta é toda processada pela refinaria, produzindo gasolina. O gás liquefeito e o enxofre são vendidos diretamente para terceiros.

Com o término do processo de retirada do óleo e gás do folhelho pirobetuminoso, o mesmo, denominado retortado, é removido do fundo das retortas por transportadores de pás até os transportadores de correia, de onde seguem até os silos. Nos silos são carregados os caminhões que transportam a rocha exaurida até as cavas da mina para reabilitação da área minerada.

A FIGURA 12 apresenta a retorta, que é alimentada pelo topo por folhelho pirobetuminoso, que por gravidade atravessa sucessivamente as zonas de secagem, aquecimento, retortagem e resfriamento. A mesma FIGURA mostra o esquema de beneficiamento do folhelho pirobetuminoso pelo processo PETROSIX.

Um dos pontos que se deve analisar no processo térmico de craqueamento da matéria orgânica é que os folhelhos pirobetuminosos não apresentam homogeneidade nos teores de óleo, ao longo de toda faixa de ocorrência da Formação Irati. Para que essa ocorrência de rochas pirobetuminosas possa gerar recursos de óleo, esta deve apresentar conteúdo de matéria orgânica que justifique seu aproveitamento. Nos trabalhos desenvolvidos pela PETROBRAS, utiliza-se o teor médio em óleo de 3,4% em peso (Ensaio Fischer) como o mínimo necessário para equilibrar o balanço energético de extração de óleo pelo processo PETROSIX, incluindo a demanda de energia com a lavra e tratamento do minério (ALEGRE *et al.*, 1986).



A cadeia produtiva da UN/SIX – PETROBRAS é bastante extensa e oferece restrições quanto à qualidade do minério. O aproveitamento do folhelho pirobetuminoso, através da pirólise, tem taxa de recuperação de óleo que está ligada a diversas variáveis do processo e condições físico-químicas do minério que o alimenta. A meta usual de recuperação de óleo do folhelho pirobetuminoso está na faixa de 84 a 86%, sendo que há períodos em que esta meta é atingida e outros não. Uma das hipóteses é a variação espacial de algumas propriedades térmicas da jazida. Segundo ALMEIDA (2005), das condições físicas do minério que alimenta o processo, duas têm grande potencial de contribuir significativamente para a recuperação de óleo: a granulometria e a umidade.

Além de perda na recuperação do óleo durante o processamento do folhelho pirobetuminoso, existem também perda na recuperação do minério na mineração, principalmente com a fração fina de folhelho pirobetuminoso que não é aproveitada no processamento, e que equivale a cerca de 20% do total proveniente da mina.

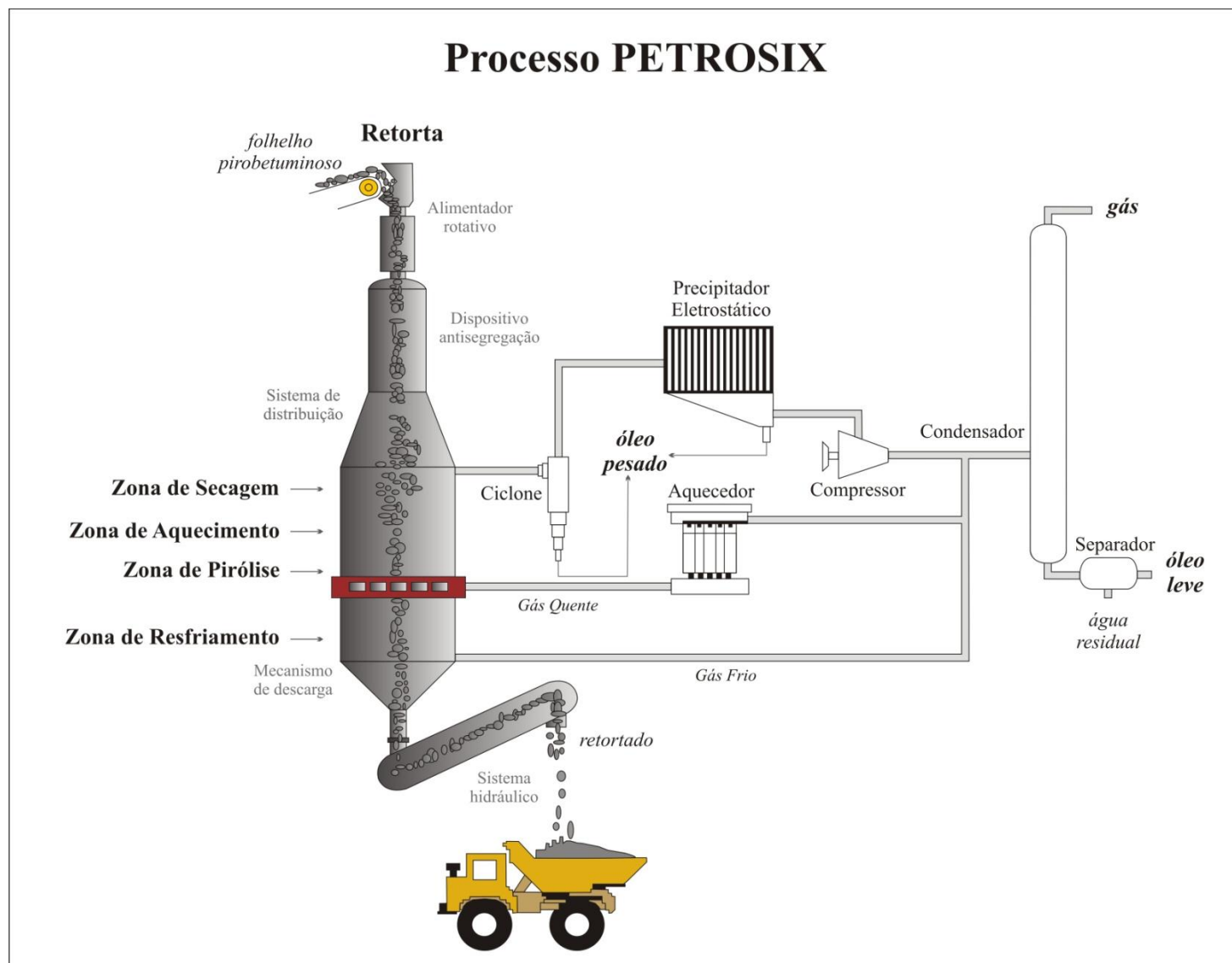


FIGURA 12 – BENEFICIAMENTO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO PELO PROCESSO PETROSIX (PARTE INDUSTRIAL)

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO

Como visto anteriormente, o processo de beneficiamento do folhelho pirobetuminoso gera um rejeito sólido, denominado material retornado (FIGURA13). Autores caracterizam os folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul e seu material retornado com diversos objetivos, envolvendo aplicações do material retornado, ou até mesmo para compreender melhor os folhelhos pirobetuminosos. Neste capítulo, a caracterização, tanto da rocha quanto do material retornado, aborda referências bibliográficas com resultados relacionados à química, mineralogia, trama mineralógica e algumas propriedades térmicas dos minerais existentes nestes materiais.

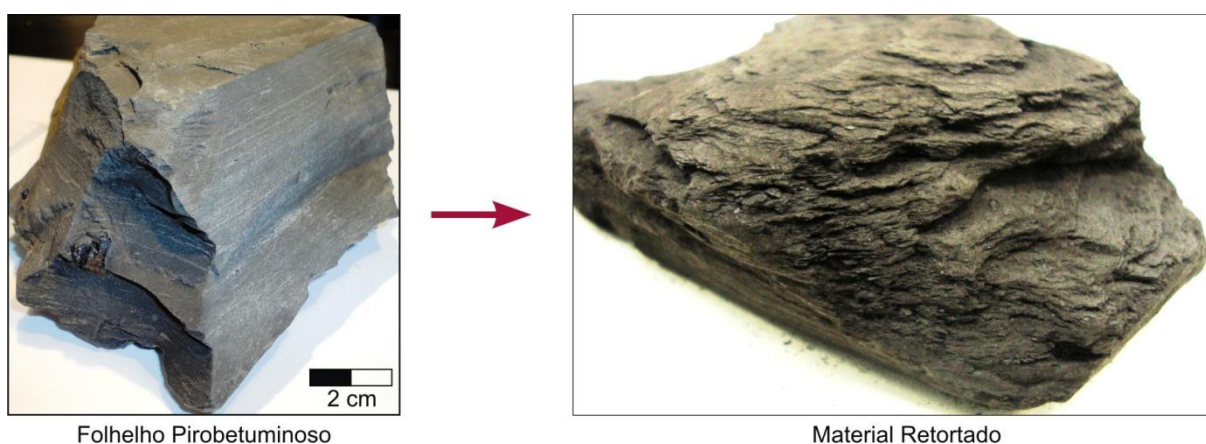


FIGURA 13 – FOLHELHO PIROBETUMINOSO E MATERIAL RETORTADO

Folhelho pirobetuminoso da Formação Irati, amostrado em São Mateus do Sul, PR (à esquerda). Material Retornado, produto do beneficiamento do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati, amostrado em pilha de armazenamento na UN-SIX/PETROBRAS, em São Mateus do Sul, PR (à direita).

Quanto à composição química, os folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul apresentam uma predominância de silício acompanhado subordinadamente pelo alumínio. Esses elementos são encontrados na estrutura cristalina de minerais de quartzo, feldspato e argilominerais. A TABELA 1 apresenta uma composição média dos principais óxidos encontrados nos folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul. De acordo com SALVADOR (2001), os teores de ferro e enxofre aumentam na camada inferior, o que pode estar associado ao mineral pirita. Em

REIS NETO (2009), a perda ao fogo elevada, em uma rocha com pouca quantidade de carbonato, indica a existência de teores elevados de matéria orgânica.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA FORMAÇÃO IRATI DE SÃO MATEUS DO SUL

Componente (%)	SALVADOR (2001)		MACHADO e BIGATÃO (2007)	REIS NETO (2009)		NICOLINI (2011)
	Superior	Inferior		Amostra 1	Amostra 2	
SiO <sub>2</sub>	45,22	50,01	56,1	49,8	42,6	44,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,09	11,21	13,9	11,0	10,1	10,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,85	6,369	6,4	7,3	4,8	5,1
SO <sub>3</sub>	5,37	5,93		5,0	5,0	6,5
CaO	7,93	1,05	2,6	0,7	0,6	0,6
MgO	1,76	1,74	2,1	1,3	1,2	1,1
K <sub>2</sub> O	2,08	2,19	2,9	2,0	1,8	1,8
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,83	1,6	0,7	0,9	1,0
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,47	0,4	0,4	0,4	0,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,48	0,41		0,3	0,1	
P.F.*			14,0	21,37	32,51	

\* Perda ao Fogo

A composição química do material retornado apresenta composição similar a do folhelho pirobetuminoso. A principal variação é relativa ao teor da perda ao fogo. Essa variação é consequência da quantidade de matéria orgânica presente na amostra, cuja diminuição ocorre devido ao craqueamento da matéria orgânica (TABELA 2).

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA DOS MATERIAIS RETORNADOS DA FORMAÇÃO IRATI DE SÃO MATEUS DO SUL

Componente (%)	MACHADO e BIGATÃO (2007)	SANTOS <i>et al.</i> (2005)	REIS NETO (2009)		NICOLINI (2011)	
			Amostra 1	Amostra 2	Interna (pilha)	Superficial (pilha)
SiO <sub>2</sub>	64,1	57,55	56,6	56,6	47,9	50,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	12,14	12,2	12,7	10,3	10,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2	8,30	8,0	4,0	6,3	6,5
SO <sub>3</sub>			4,9	6,1	7,2	7,0
CaO	2,4	1,54	0,8	0,6	1,8	2,2
MgO	2,2	1,62	1,4	1,5	1,3	1,4
K <sub>2</sub> O	2,9	1,97	2,2	2,2	2,0	2,0
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	1,54	0,8	1,1	0,8	0,8
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,60	0,5	0,5	0,5	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,3	0,1		
P.F.*	2,3	14,70	12,01	14,4		

\* Perda ao Fogo

A mineralogia comumente encontrada nos folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul é composta principalmente por quartzo, feldspato, pirita e argilominerais. MALINOSKI (2012) identificou, no grupo dos feldspatos, albita e

microclínio e, nos argilominerais, a mica muscovita. Esses minerais, juntamente com o quartzo e a pirita, são identificados tanto na camada superior quanto na camada inferior.

A presença de óxidos de ferro também ocorre, sendo difícil a sua identificação por Difração de Raio X (DRX) devido à sobreposição de picos em relação às fases majoritárias dos outros minerais (SANTOS *et al.*, 2005). NICOLINI (2011) observou a presença dos óxidos de ferro, goetita e hematita, com deslocamento de picos nos difratogramas. Isso pode ser explicado pelo fato de algumas estruturas de hematita e goetita sofrerem transformação durante o processo de pirólise, quando o aquecimento promove a transição de estruturas de goetita ( $\alpha$ -FeOOH) em hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

SALVADOR (2001) identificou em amostras de folhelho pirobetuminoso minerais predominantes como quartzo, plagioclásio, dolomita, calcita, pirita, ilita e caolinita subordinada, sendo ocasionais os minerais apatita, montmorillonita, analcima e marcassita. A presença da pirita e da marcassita nas rochas tem efeitos diferenciados com relação ao processo de pirólise. Enquanto a pirita em sua maior parte se oxida, formando óxidos de ferro (PUURA, 1999), a marcassita resiste mais à temperatura de 500°C, gerando uma maior quantidade de resíduos inalterados (GLIKSON, 1987 *apud* SALVADOR, 2001).

PIMENTEL *et al.* (2006) caracterizaram o folhelho pirobetuminoso e o material retornado com o objetivo de identificar prováveis alterações na amostra decorrentes do processo de retortagem (FIGURA 14). Os minerais identificados foram: quartzo (Q), pirita (P), feldspato plagioclásio (F), gipsita (G), argilominerais de camada mista (2:1 CM) como ilita (I) e montmorillonita (M).

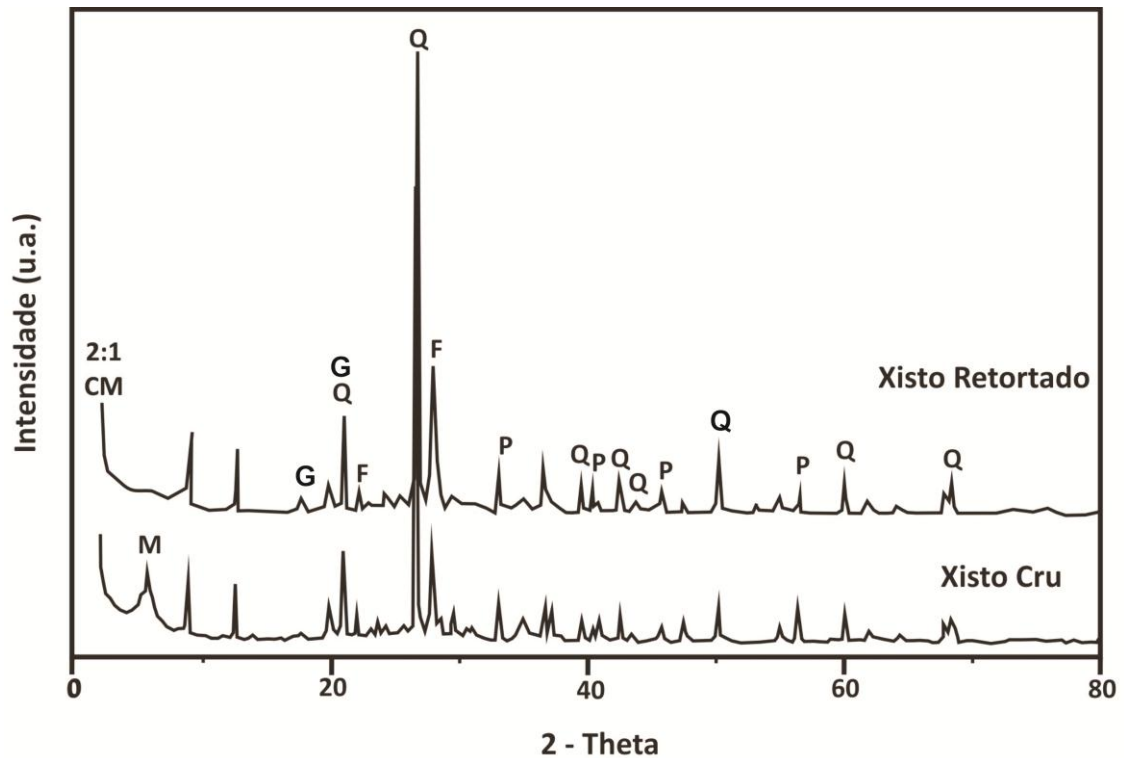


FIGURA 14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO RETORTADO DA FORMAÇÃO IRATI  
 FONTE: PIMENTEL *et al.* (2006)

As características petrográficas das amostras de folhelho pirobetuminoso mostram cor acastanhada, com alternância de níveis de maior concentração de quartzo e feldspato e níveis de material opaco. Os níveis opacos são comumente descontínuos e podem conter argilominerais, ou formar lentes envolvidas por material acastanhado (FIGURA 15a e 15b). Segundo REIS NETO (2009), o processo de pirólise afeta a trama mineralógica das rochas (FIGURA 15c e 15d), pois em níveis ricos em matéria orgânica, o processo de fraturamento ocasiona expansão e consequentemente conectividade entre os poros, permitindo o escape dos fluidos e gases.



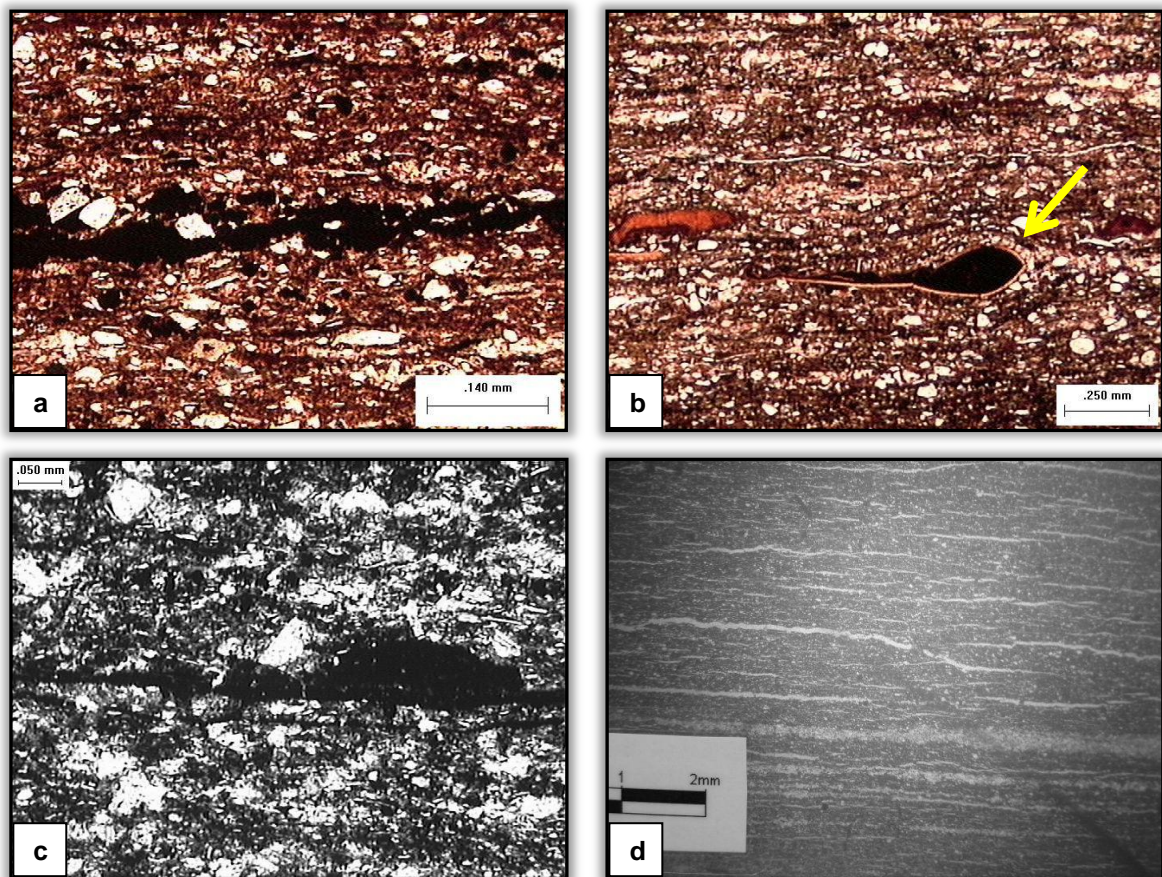


FIGURA 15 – FOTOMICROGRAFIAS EM LUZ NATURAL DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO

(a) e (b) Folhelho pirobetuminoso: provável querogênio envolvido por um material acastanhado moldado pela diagênese. (c) Material Retornado: concentração do carbono residual (coque). (d) Material Retornado: Fraturamento homogêneo plano-paralelo ao acamamento (em branco).

FONTE: REIS NETO (2009).

Em micrografias de material retornado, é possível observar o caráter poroso do material e placas lamelares características de argilominerais. Também é possível observar formas cúbicas características de cristais de pirita (PIMENTEL *et al.*, 2006) (FIGURA 16).

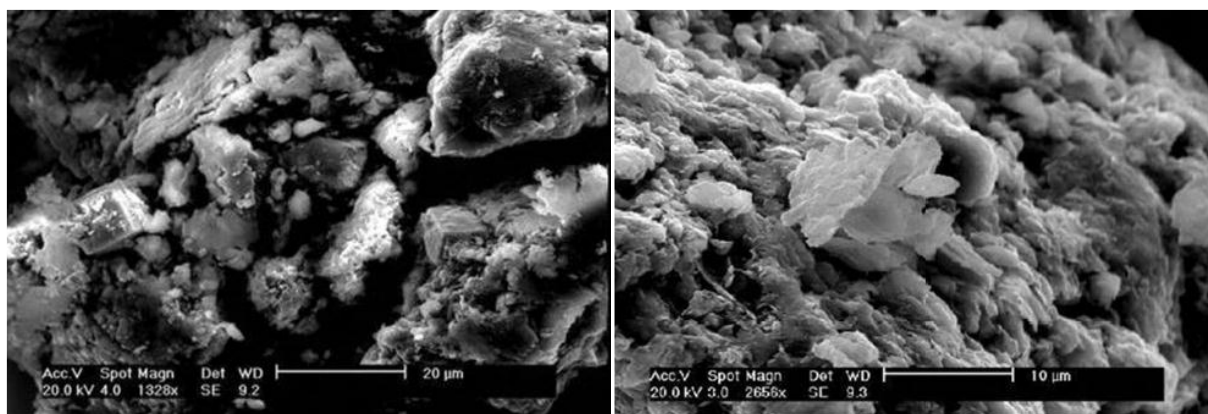


FIGURA 16 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO MATERIAL RETORTADO  
 FONTE: PIMENTEL *et al.* (2006)

Com relação às propriedades térmicas de minerais comuns encontrados em folhelhos pirobetuminosos, as análises térmicas, como análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), são particularmente úteis para a caracterização do seu comportamento térmico. Essas análises podem colaborar com a identificação e quantificação de alguns minerais. RAJESHWAR *et al.* (1979) *apud* LEE *et al.* (2007), resumiram as propriedades térmicas, em atmosfera inerte, de minerais comumente encontrados em depósitos de folhelhos pirobetuminosos (TABELA 3).

TABELA 3 – PROPRIEDADES TÉRMICAS DE MINERAIS COMUNS EM DEPÓSITOS DE FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Minerais	Fórmula química	Tipo de reação química	Pico ATD (°C)
Calcita	$\text{CaCO}_3$	Dissociação	860-1010
Dolomita	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Dissociação	790, 940
Analcima	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desidratação Dissociação	150-400
Pirita	$\text{FeS}_2$	Oxidação; dissociação	550
Ilita	$\text{K}_{0.6}(\text{H}_3\text{O})_{0.4}\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.3}\text{Fe}^{+2}_{0.1}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (fórmula empírica)	Desidroxilação	100-150; 550, 900
Gipsita	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	Desidroxilação	310, 550
Microclínio	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	Dissociação	-
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Dissociação	-
Quartzo	$\text{SiO}_2$	Transformação cristalográfica	~ 575

FONTE: RAJESHWAR *et al.* (1979) *apud* LEE *et al.* (2007).



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo compreende a caracterização química, mineralógica, petrofábrica e térmica do folhelho pirobetuminoso da Formação Irati e do material retornado. Também são caracterizadas amostras da camada intermediária, com seu respectivo material retornado. Essa caracterização envolve amostras de frente de lavra da mina Rio das Pedras e da mina Dois Irmãos, ambas situadas na UN/SIX – PETROBRAS. O intervalo estratigráfico abrange a Formação Irati – Membro Assistência, sendo que, as camadas de folhelhos pirobetuminosos são o alvo do presente estudo.

O trabalho consiste em duas etapas principais, sendo a primeira a caracterização das amostras de folhelho pirobetuminoso e calcário antes da pirólise. A segunda etapa envolve a caracterização dessas amostras retornadas (material retornado). A obtenção do material retornado foi realizada através de um equipamento de bancada que simula a pirólise PETROSIX.

A FIGURA 17 mostra um resumo da metodologia adotada para o presente estudo.

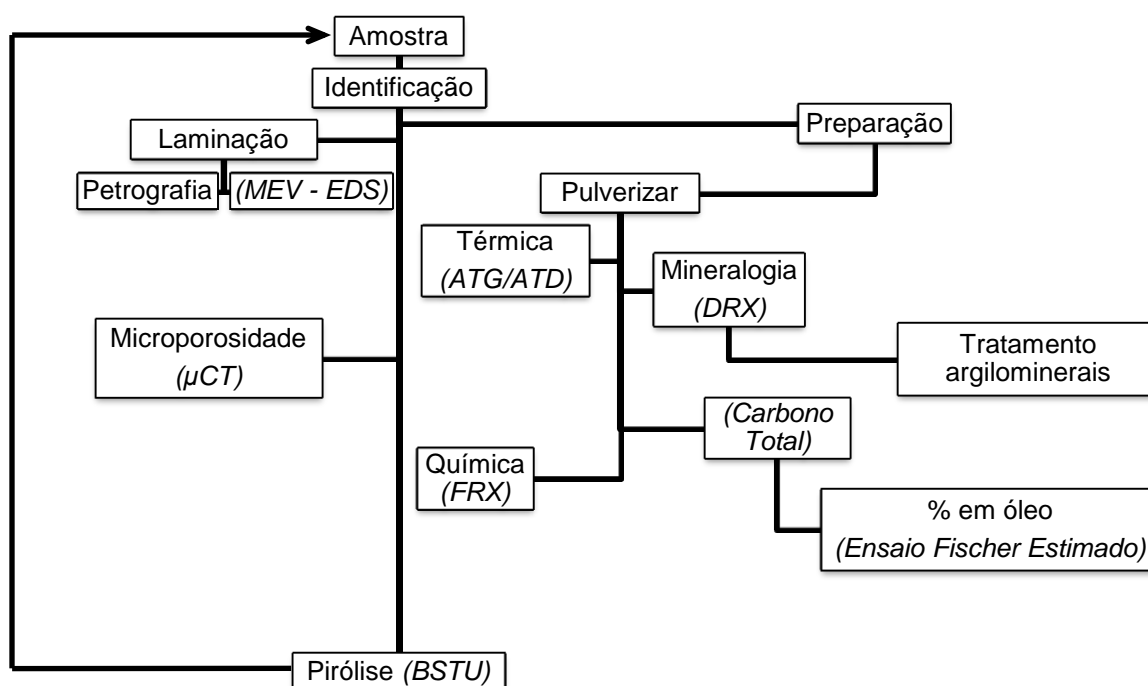


FIGURA 17 – FLUXOGRAMA ILUSTRANDO OS PROCESSOS ANALÍTICOS REALIZADOS

#### 4.1 AMOSTRAGEM

A área de amostragem compreende a mina Dois Irmãos e a mina Rio das Pedras da UN/SIX – PETROBRAS, sendo que no período de coleta, a mina Dois Irmãos estava em fase de exploração. Na FIGURA 18 são apresentados os locais amostrados na Mina Dois Irmãos, principal foco de amostragem.

O procedimento de coleta foi realizado em diferentes frentes de lavras com intervalos de aproximadamente 30 centímetros, verticalmente e independentemente da litologia. As amostras de folhelho pirobetuminoso foram coletadas na Mina Dois Irmãos, 15 amostras da camada superior e 07 amostras camada inferior. Também foram coletadas 12 amostras da camada intermediária e 01 amostra acima da camada superior (FIGURA 19). Na mina Rio das Pedras, a coleta teve 04 amostras situadas nas lentes de carbonatos (TABELA 2). Aproximadamente 500 gramas de cada ponto foram coletados, acondicionados em embalagens plásticas e devidamente descritos e identificados.

O material retornado foi obtido após a caracterização das amostras acima descritas, através da sua retortagem em bancada. NA TABELA 2 são identificadas as amostras selecionadas para esse processo. No total, foram pirolisadas 29 amostras, sendo 15 da camada superior de folhelho pirobetuminoso, 7 da camada inferior de folhelho pirobetuminoso e 6 da camada intermediária de calcário e marga. As amostras de siltito não foram pirolisadas devido à sua fragilidade e também por não ser foco do estudo.

Também foram coletadas 02 amostras de material retornado do processo convencional PETROSIX. A amostragem ocorreu nas pilhas de armazenamento do material retornado, logo após processo de retortagem. Antes do processo de pirólise, as amostras 44 (pilha A-1244) e 45 (pilha A-1245) estavam em pilhas com uma proporção de material da camada superior/inferior de 1,47:1,00.

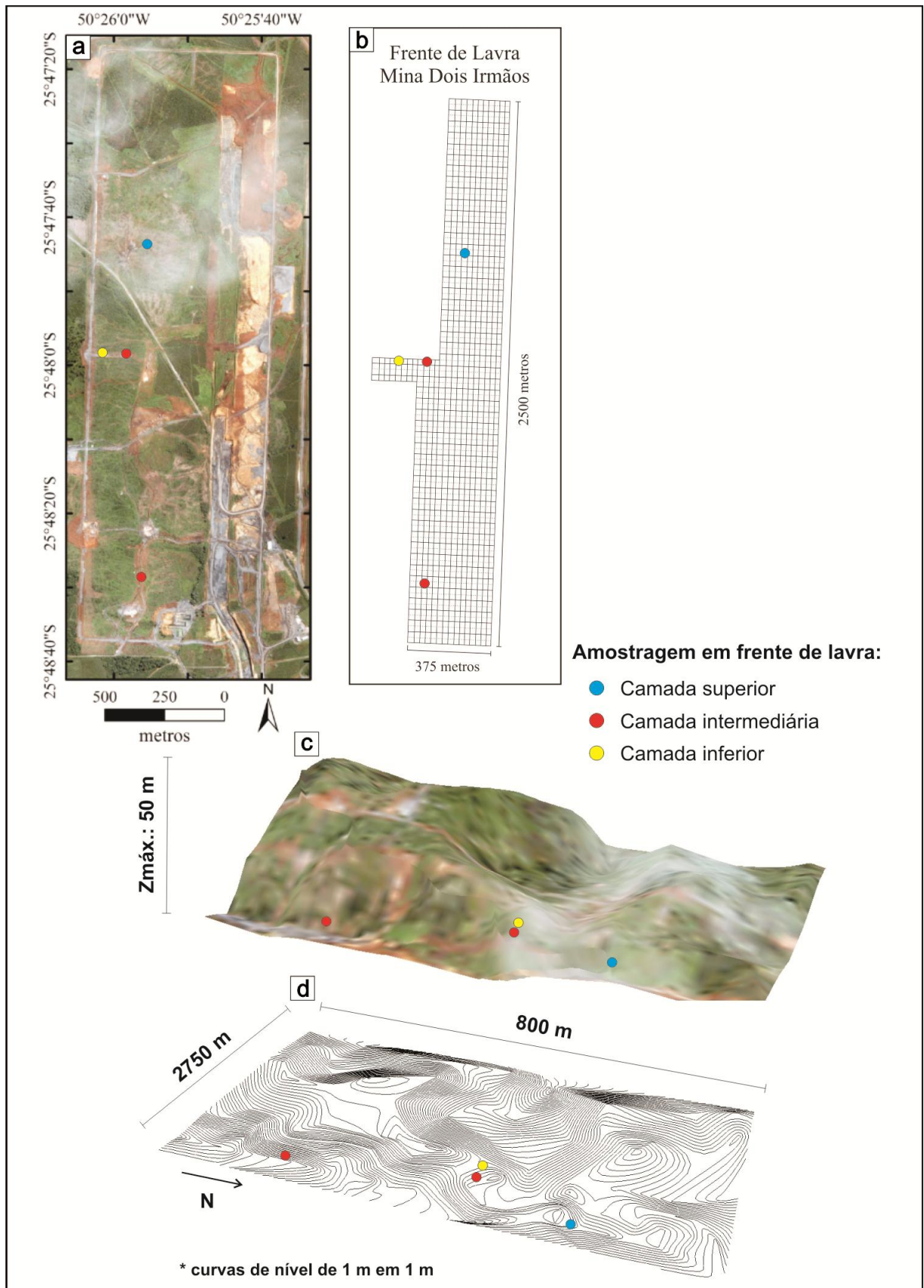


FIGURA 18 – AMOSTRAGEM E DIMENSÃO DA MINA DOIS IRMÃOS – UN/SIX – PETROBRAS  
(a) foto aérea da mina amostrada. (b) Frente de lavra no momento de coleta de amostras. (c) modelo digital de elevação (MDE) do terreno. (d) curvas de nível espaçadas em metro/metro.

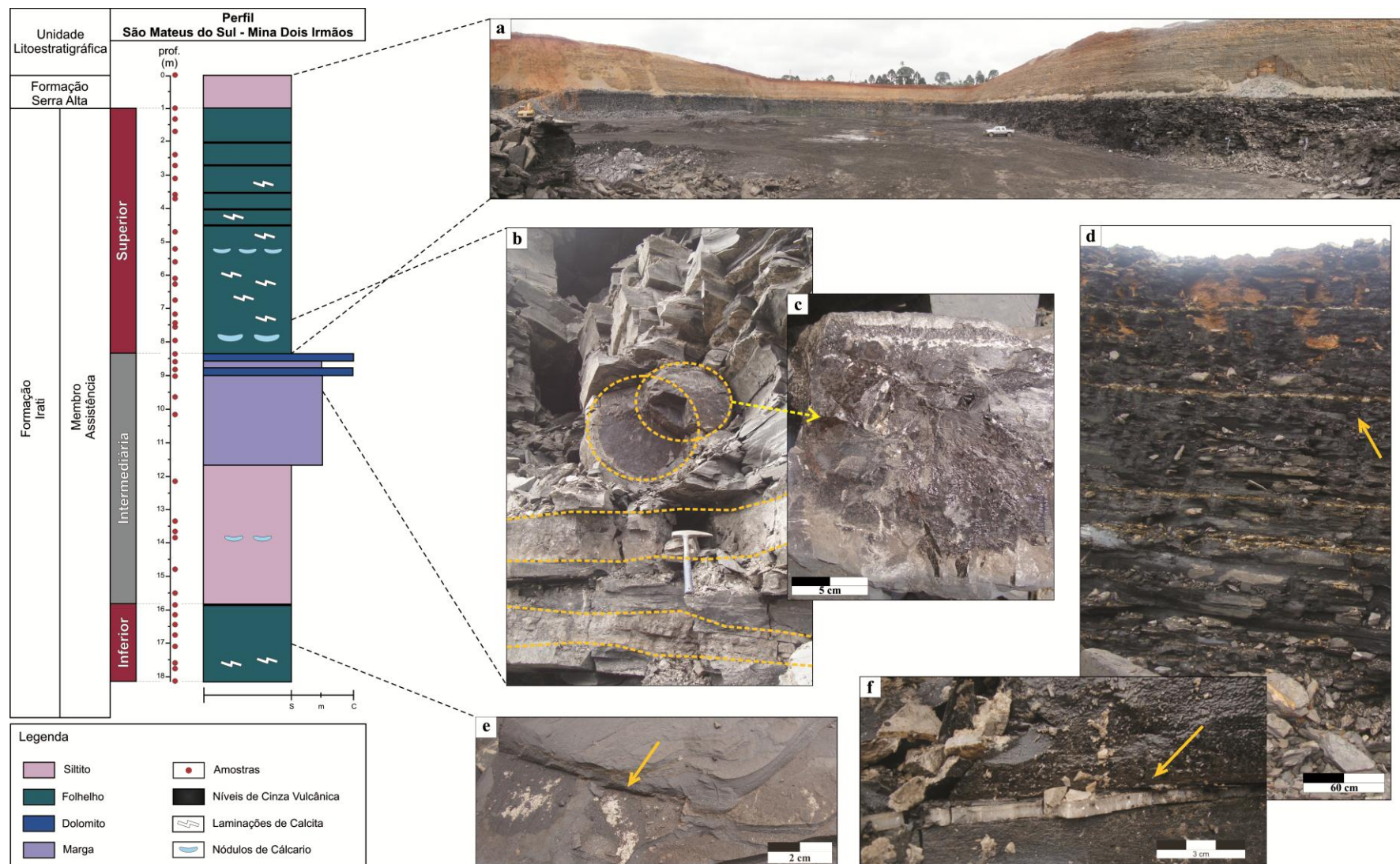


FIGURA 19 – PERFIL DE AMOSTRAGEM DA MINA DOIS IRMÃOS

(a) panorâmico da camada superior. (b) lentes de dolomito da camada intermediária. (c) nódulo de calcário com betume. (d) níveis de argila bentonítica (camada superior). (e) cristais de pirita (camada inferior). (f) laminações de calcita concordantes ao folhelho pirobetuminoso.



TABELA 4 – RELAÇÃO DE AMOSTRAS ANALISADAS

	Amostra	Prof. (m)	Descrição	Material Retornado BSTU
<b>Mina Dois Irmãos</b>				
	01	0,00	Siltito intemperizado	
<b>Camada Superior</b>	02	1,00	Folhelho Pirobetuminoso	
	03	1,30	Folhelho Pirobetuminoso	
	04	1,70	Folhelho Pirobetuminoso	
	05	2,40	Folhelho Pirobetuminoso	
	06	2,70	Folhelho Pirobetuminoso	
	07	3,10	Folhelho Pirobetuminoso	
	08	3,60	Folhelho Pirobetuminoso	
	09	3,70	Folhelho Pirobetuminoso	
	10	4,70	Folhelho Pirobetuminoso	
	11	5,20	Nódulo de Calcário	
	12	5,60	Folhelho Pirobetuminoso	
	13	6,10 e 6,25	Laminações de Calcita	
	14	6,75	Folhelho Pirobetuminoso	
	15	7,15	Folhelho Pirobetuminoso	
	16	7,45	Folhelho Pirobetuminoso	
	17	7,55	Folhelho Pirobetuminoso	
	18	7,95	Folhelho Pirobetuminoso	
<b>Camada Intermediária</b>	19	8,35	Lente de Calcário	
	20	8,55	Marga	
	21	8,80	Lente de Calcário	
	22	9,00	Marga	
	23	9,65	Marga	
	24	10,15	Marga	
	25	12,15	Siltito	
	26	13,35	Siltito	
	27	13,65	Siltito	
	28	13,80	Siltito	
	29	13,85	Nódulo de Calcário	
	30	14,80	Siltito	
	31	15,50	Siltito	
<b>Camada Inferior</b>	32	15,85	Folhelho Pirobetuminoso	
	33	16,15	Folhelho Pirobetuminoso	
	34	16,45	Folhelho Pirobetuminoso	
	35	16,75	Folhelho Pirobetuminoso	
	36	17,10	Folhelho Pirobetuminoso	
	37	17,60	Folhelho Pirobetuminoso	
	38	17,75	Laminações de Calcita	
	39	18,15	Folhelho Pirobetuminoso	
<b>Mina Rio das Pedras</b>				
<b>C.Inter.</b>	40		Lente de Calcário	
	41		Lente de Calcário	
	42		Lente de Calcário	
	43		Venulações de Calcita	
<b>Material Retornado – Processo PETROSIX</b>				
	44		Folhelho Pirobetuminoso Retornado – pilha A1244	
	45		Folhelho Pirobetuminoso Retornado – pilha A1245	

## 4.2 PREPARAÇÃO

Após a identificação, as amostras foram encaminhadas para confecção de lâminas delgadas e para a realização da análise de porosidade por microtomografia (FIGURA 17). Para as análises de caracterização química, mineralógicas, térmicas e carbono total, as amostras foram reduzidas, utilizando um moinho excêntrico de vibração (Amei), a um diâmetro inferior a 0,044 milímetros (325 mesh). A FIGURA 20 apresenta um esquema da preparação do material estudado para as análises químicas, mineralógicas e térmicas.

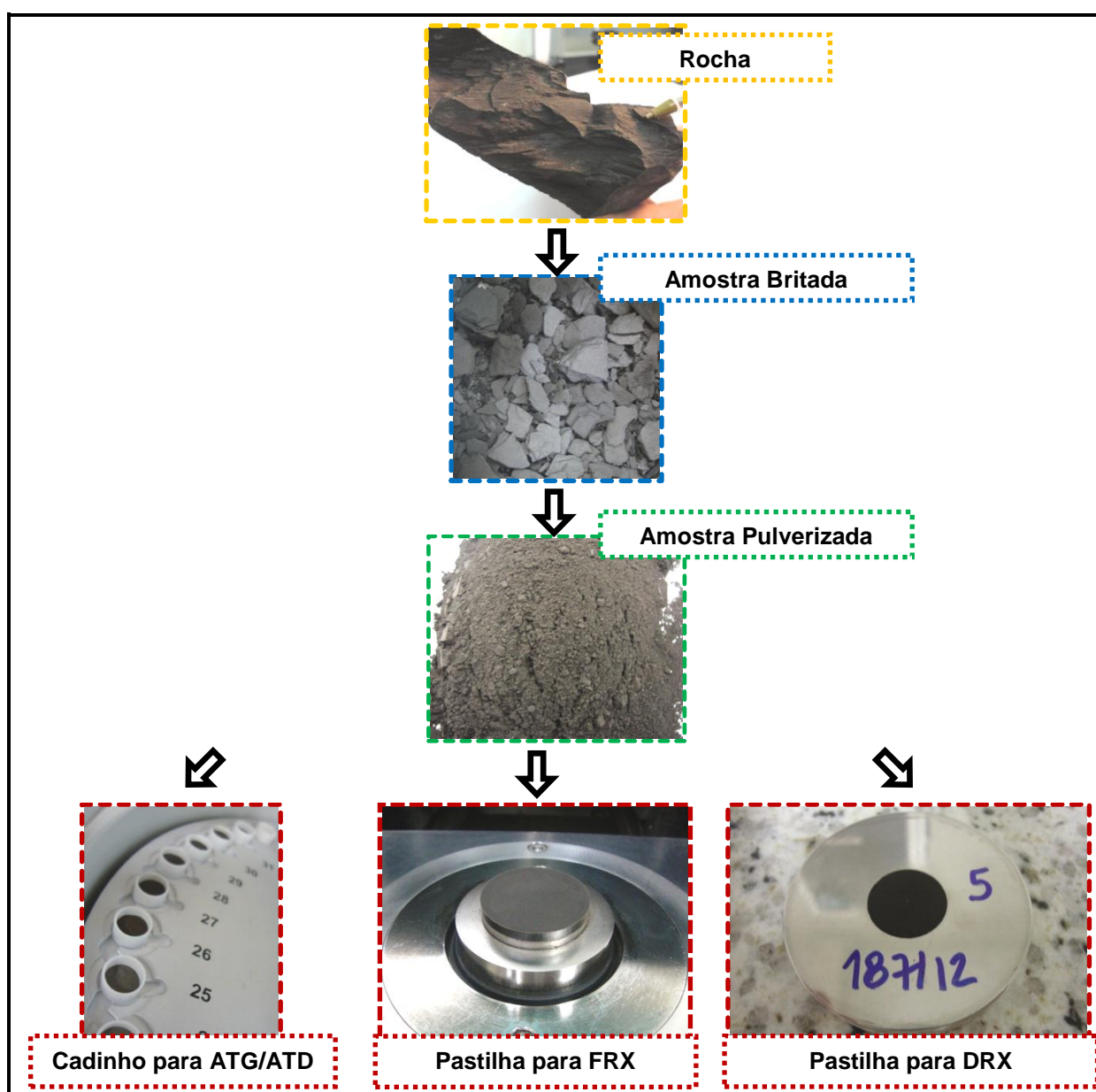


FIGURA 20 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E TÉRMICA

### 4.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

A obtenção dos dados envolveu o emprego de diversas técnicas analíticas. As análises térmica, química, mineralógica e petrográfica foram realizadas no Laboratório de Minerais e Rochas – LAMIR/UFPR. O primeiro conjunto de amostras enviadas para confecção de lâminas delgadas foi realizado pelo Laboratório de Laminação Petrográfica – LAMIN, o segundo foi realizado pelo LAMIR/UFPR. A microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR e posteriormente no LAMIR/UFPR. A microtomografia computadorizada de raio X ( $\mu$ CT) também foi realizada no LAMIR/UFPR.

Para obtenção do material retornado as amostras, devidamente caracterizadas, foram passadas em um simulador de pirólise, denominado BSTU (Bench Scale Testing Unit) na UN/SIX – PETROBRAS.

A seguir a descrição das análises realizadas.

- Análise Petrográfica

A análise petrográfica pode ser realizada a partir do exame macroscópico, feito com amostras de mão, auxiliado por um estereomicroscópio (ou lupa); ou por microscópico ótico, por luz transmitida, em fatias de rochas (lâminas delgadas), expostas em áreas de aproximadamente 4,0 x 2,5 mm, e espessuras da ordem de 0,03 mm.

No presente estudo, as amostras foram descritas macroscopicamente com auxílio da lupa e estudadas em microscópio petrográfico da marca Olympus (BX60), através de luz transmitida. A análise petrográfica foi realizada com objetivo de caracterizar as relações texturais, estruturais e mineralógicas da rocha. As imagens descritas ao microscópio foram capturadas e tratadas através do sistema Image Pro Plus.

Para as amostras que apresentaram carbonatos, aplicou-se o método da tingimento seletiva (alizarina vermelha-s com ferrocianeto de potássio) para melhor compreender o mineral presente. A TABELA 5 mostra como o corante reage sobre a lâmina carbonática.

TABELA 5 – ENSAIOS DE COLORAÇÃO PARA OS CARBONATOS

Mineral	Efeito do ataque pelo ácido	Coloração com Alizarina Vermelha S	Coloração com ferrocianeto de potássio	Coloração com os dois corantes combinados
Calcita (não ferrosa)	Considerável (relevo reduzido)	Cor-de-rosa a vermelha-acastanhada	Ausente	Cor-de-rosa a vermelha-acastanhada
Calcita (ferrosa)	Considerável (relevo reduzido)	Cor-de-rosa a vermelha-acastanhada	Azul pálida a azul forte dependendo do teor em ferro	Cor de malva a azul
Dolomita (não ferrosa)	Insignificante (relevo mantido)	Ausente	Ausente	Incolor
Dolomita (ferrosa)	Insignificante (relevo mantido)	Ausente	Azul muito pálida	Azul muito pálida (turquesa ou esverdeada em lâmina delgada)

FONTE: DEER *et al.* (1992)

- Análise Química

Para determinação da composição química, a técnica analítica utilizada foi a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX) por dispersão de comprimento de onda a partir de pó prensado. A FRX é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa/semiquantitativa da composição química de amostras. Consiste na exposição de amostras sólidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente, que é resultante da interação da radiação com o material da amostra. A análise semiquantitativa possibilita analisar amostras que não se enquadram em programas analíticos existentes, baseada em modelagens matemáticas da resposta do equipamento, possuindo assim uma precisão variável.

O equipamento utilizado no LAMIR é um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda sequencial Philips/Panalytical modelo PW 2400, operando com fonte de raios X (tubo) de Rh de 3 kW. Foi utilizada análise semiquantitativa, pois as amostras estudadas não possuem padrão para calibração no LAMIR.

O APÊNDICE II apresenta os dados de FRX para as amostras estudadas.



- Análise Mineralógica

Para identificação da composição mineralógica da amostra, foi empregada a técnica analítica de Difractometria de Raios X (DRX). A técnica consiste na incidência de radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Quando este feixe definido difrata em um cristal desconhecido, a medida do ângulo de difração do raio emergente pode elucidar a distância dos átomos no cristal e, conseqüentemente, a estrutura cristalina, possibilitando assim a identificação da composição mineralógica da amostra.

O equipamento utilizado no LAMIR é o Sistema de Difractometria de Raios X, modelo PW-1830, marca Philips/Panalytical. A técnica de difração de raios X foi obtida pelo método de pó prensado em rocha total, utilizando radiação Cu ( $\text{Cu-K}\alpha = 1,5406\text{\AA}$ ), com intervalo de varredura de  $3^\circ$  a  $70^\circ 2\theta$ . A interpretação dos minerais foi obtida utilizando o software X'Pert HighScore.

A técnica de DRX também foi utilizada na identificação dos argilominerais. O processo foi fundamentado na Lei de Stokes, que consistiu no acondicionamento em proveta da amostra em pó, com tempo de decantação de aproximadamente 2 horas, para separação da fração menor que  $2\mu\text{m}$ . Posteriormente, com ajuda de uma pipeta, o material foi coletado e acondicionado em três lamínulas, sendo uma sem alteração, uma aquecida a  $1000^\circ\text{C}$  em mufla e outra com aplicação de etileno glicol. As três lamínulas foram para análise por DRX com intervalo de varredura de  $3^\circ$  a  $20^\circ 2\theta$ . A interpretação foi realizada utilizando o software X'Pert HighScore, da PHILIPS e através da TABELA 6 (final deste capítulo).

O APÊNDICE III apresenta os resultados qualitativos das análises mineralógicas por DRX.

- Análise Térmica

Para determinar a influência da temperatura e taxa de aquecimento na degradação térmica das amostras, foi utilizado um analisador termogravimétrico (ATG) com análise térmica diferencial (ATD). Esse analisador termogravimétrico (ATG) basicamente consiste em um forno, uma micro-balança e um sistema de fluxo de gás.

A análise térmica diferencial (ATD) envolve a medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte. O valor obtido é a diferença entre a temperatura de referência e temperatura da amostra. Esse valor é plotado em função do tempo ou da temperatura, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. Alterações na amostra que absorvem ou liberam calor podem ser detectadas em relação à amostra de referência. A temperatura de pico ATD é uma propriedade característica do material e é independente do tamanho da amostra.

O equipamento utilizado no LAMIR foi o METTLER TOLEDO com Sample Robot, modelo STAR SW 9.01, em um intervalo de 30°C a 1000°C, razão de aquecimento de 10°C/min., em atmosfera de N<sub>2</sub>.

No APÊNDICE I estão plotados os dados de termogravimetria com sua respectiva análise diferencial.

Outras técnicas utilizadas foram:

- Microscópio Eletrônico de Varredura com Espectroscopia por Dispersão em Energia (MEV/EDS)

O MEV (microscópio eletrônico de varredura) é um equipamento que permite o mapeamento de superfícies em alta resolução e a técnica de EDS (Espectroscopia por Dispersão em Energia), um dos recursos do MEV, permite a análise composicional dos materiais, sendo possível a quantificação dos elementos presentes em porcentagem atômica ou em peso.

Quando realizadas no CME/UFPR, as micrografias foram obtidas no microscópio JEOL, modelo JSM 6360-LV. Nesse mesmo microscópio, foram realizadas as medidas de análise composicional pela técnica de EDS. Essas medidas foram realizadas com o detector Pioneer, 5.0 kV, 38,8°, e as análises composicionais realizadas através do programa Noran System Six (NSS), com tempo de 30s para aquisição dos Espectros.

Para as análises realizadas no LAMIR/UFPR, as micrografias foram obtidas através do microscópio JEOL/EO, modelo 6010LA. A análise de EDS, marca EDS:JEOL, foi realizada em condição de aquisição de 14 kV com tempo de 98s para aquisição dos espectros.

- Microtomografia Computadorizada de Raios X ( $\mu$ CT)

A microtomografia Computadorizada de Raios X ( $\mu$ CT) é uma técnica não destrutiva que possibilita obter informações sobre o posicionamento e a forma tridimensional (3D) dos poros do objeto em microescala, inspecionando sua estrutura interna. Esta análise é realizada obtendo as projeções do material a partir de várias direções. Isto pode ocorrer rotacionando o corpo de prova segundo a direção da radiação e com isso é medida, em cada passo, a atenuação da radiação. Cada projeção é adquirida com o objeto rotacionado de certo ângulo em relação à posição original, de modo que se obtém uma projeção para cada ângulo. Através dessa técnica, foi possível caracterizar a microporosidade dos materiais estudados.

O equipamento utilizado foi o microtomógrafo de raios X, modelo 1172 (*Skyscan*) localizado no LAMIR/UFPR. As imagens foram adquiridas utilizando o *software Skyscan 1172 Control Program* e reconstituídas pelo NRecon, interpretadas pelo *CTAnalyser – Ctan* da *Skyscan*.

- Carbono Total (Ensaio Fischer Estimado)

A técnica de carbono total inclui tanto o carbono inorgânico quanto o orgânico. Sua quantificação é obtida pelo emprego de um analisador de carbono elementar, que converte o  $\text{CO}_2$  proveniente da combustão do material em medidas de carbono.

Para preparação, cerca de 300 mg de amostra foram pulverizadas a 0,044 milímetros (325 mesh), e após devidamente pesadas em cadinhos de cerâmica, as amostras passaram a um forno de combustão, à temperatura de  $1350^\circ\text{C}$ , originando o  $\text{CO}_2$ . O equipamento utilizado foi TruSpec CHNS nº1815 do Laboratório da SIX que detecta Carbono e Hidrogênio sob a forma de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, através de células de infravermelho. De acordo com a norma ASTM D5373 (trata da determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio em amostras de carvão e coque), as análises foram feitas em duplicata, obtendo-se média, desvio padrão e coeficiente de variação.

O resultado de carbono total foi então convertido em Ensaio Fischer Estimado (EFE) através da seguinte equação:  $\text{EFE} = 0,6304x - 0,5698$ ; onde x é o resultado do carbono total. Essa equação foi adquirida através de uma regressão

linear de resultados anteriores de Ensaio Fischer para folhelhos pirobetuminosos de São Mateus do Sul.

O APÊNDICE II apresenta os resultados de Carbono Total e Ensaio Fischer Estimado.

#### **4.3.1 BSTU**

O Bench Scale Testing Unit (BSTU) é um equipamento que simula o processo PETROSIX da UN/SIX – PETROBRAS. Este simulador de bancada foi utilizado para obtenção do material retortado. O equipamento consiste de um reator de leito vertical, onde as amostras são aquecidas com atmosfera, pressão e temperatura controladas para a realização da pirólise. Após retortagem, a corrente gasosa obtida passa por condensadores para separar a parte pesada, leve e gás. Um coletor obtém o óleo, gás e a água ácida da retortagem (FIGURA 21a).

A foto na FIGURA 21b apresenta o painel de controle do equipamento, onde é possível, através dos controladores indicadores de temperatura (termopares de pele – TIC), obter a temperatura desejada dentro do equipamento. Os termopares (TE) indicam a temperatura interna obtida.

Para que ocorra a pirólise, a temperatura do TE 101, entrada no tronco do gás, deve estar em torno de 160°C. A TE103, entrada do gás no leito, em torno de 500°C. As temperaturas dentro do leito, TE 102 e 104 – 111, devem estar, em uma média de 200 a 480°C, sendo que a pirólise ocorre em torno de 310 a 320°C no equipamento.

O experimento leva em torno de 24 horas, tempo que inclui o aquecimento do equipamento, entrada do gás nitrogênio, obtenção dos produtos e subprodutos da pirólise e, por fim, o resfriamento natural do equipamento para retirada das amostras. A ocorrência do processo térmico de pirólise leva cerca de 2 horas, dentro do intervalo de 24 horas.

O equipamento opera em atmosfera de nitrogênio a 4 kg/m<sup>2</sup> de pressão de vapor, com aproximadamente 30 kg de rocha, sendo que as amostras foram identificadas, antes da pirólise, para respeitar o perfil litológico amostrado (FIGURA 21c). Após identificação, as amostras foram colocadas no leito, com as amostras da camada inferior na base e as amostras da camada superior no topo do leito (FIGURA 21d e 21e).

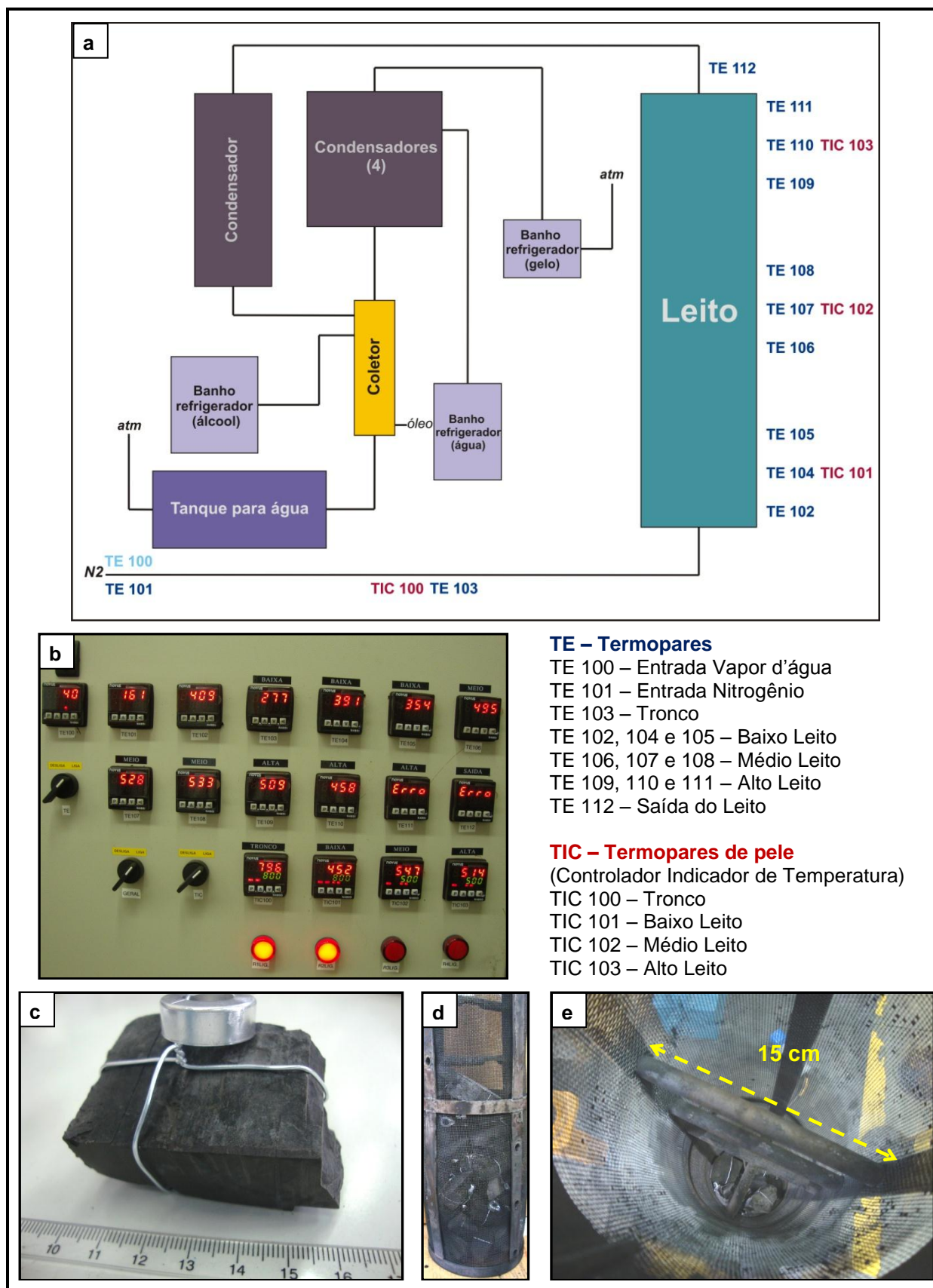


FIGURA 21 – ENSAIO BSTU QUE SIMULA O PROCESSO PETROSIX DA UN/SIX – PETROBRAS  
 (a) Esquema de funcionamento do BSTU. (b) Painel controlador de temperatura. (c) Amostra de folhelho pirotetuminoso identificada. (d) e (e) Amostras no interior do leito, antes do processo de pirólise.

TABELA 6 – RESUMO DAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS MINERAIS DE ARGILA

	<b>Grupo da Caolinita</b>	<b>Ilitas</b>	<b>Esmectitas</b>	<b>Vermiculitas</b>
Tipo de Estrutura	1:1 componentes tetraédricos e octaédricos	2:1	2:1	2:1
Componente octaédrico	Di-octaédrico	Principalmente di-octaédrico	Di- ou tri-octaédrico	Principalmente tri-octaédrico
Principais cátions interestratos	Nenhum	K	Ca,Na	Mg
Água interestratos	Unicamente na haloisita (uma camada de moléculas de água)	Alguma na hidromoscovita	Ca, duas camadas; Na, uma camada de molécula de água	Duas camadas
Espaçamento basal	7,1 Å (10 Å na haloisita)	10 Å	Variável; a maior parte das vezes ~ 15 Å (para o Ca)	Variável; 14,4 Å quanto totalmente hidratada
Etileno Glicol	Apenas retido pela haloisita	Nenhum Efeito	Retém duas camadas de glicol, 17 Å	Retém uma camada de glicol, 14 Å
Ácidos	A caolinita é muito pouco solúvel em ácidos diluídos	Facilmente atacadas	Atacadas	Facilmente atacadas
Aquecimento a 200° C	A haloisita colapsa para aprox. 7,4 Å; os outros não se modificam	Nenhuma modificação notória	Colapsa para aproximadamente 10 Å	Esfoliação: contração do espaçamento dos estratos
Aquecimento a 650° C	Caolinita – metacaolinita (7 Å)	10 Å	9,6 – 10 Å	Colapsa para 9 Å

FONTE: adaptado de DEER *et al.* (1992)

## 5 CARACTERIZAÇÃO DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO

A caracterização das rochas, antes do processo térmico, foi obtida através dos seguintes parâmetros: i) descrição macro, meso e microscópica; ii) composição química e mineralógica; iii) análise térmica por curvas termogravimétricas e análise diferencial; iv) caracterização quanto à microporosidade e identificação de minerais de maior densidade por microtomografia, e v) teor médio de óleo.

A caracterização compõe-se de 17 amostras de rochas da camada superior, sendo 15 de folhelho pirobetuminoso, uma de siltito e uma de calcário. As rochas da camada inferior compõem-se de 7 amostras de folhelho pirobetuminoso. Também foram caracterizadas amostras da camada intermediária, totalizando 13 amostras, duas referentes às lentes carbonáticas e as outras a margas e siltitos.

### 5.1 CAMADA SUPERIOR

O perfil litológico amostrado da camada superior, na mina Dois Irmãos, compõe-se de aproximadamente 8 metros de folhelho pirobetuminoso, com presença de nódulos de calcário e laminações de calcita milimétricas (~ 1 centímetro) concordantes ao acamamento. Também se observa a presença de níveis espessos (~ 5 centímetros) de argila bentonítica concordantes à estratificação primária da rocha.

Os folhelhos pirobetuminosos possuem cor cinza escura, com granulometria na fração silte/argila. Esta granulometria silte apresenta-se em estruturas laminadas e lenticulares, intercaladas na matriz argilosa da rocha (FIGURA 22d e 22f). Outra estrutura observada é a presença de calcita formando níveis, tanto paralelos quanto perpendiculares ao acamamento da rocha (FIGURA 22a e 22b).

Na maioria das amostras de folhelho pirobetuminoso observa-se a presença de material opaco (querogênio). Esta estrutura apresenta-se de forma concentrada circular, sendo considerada como provável conteúdo fóssil (FIGURA 22e). Também há ocorrência desse material em estruturas laminadas e lenticulares concordantes ao acamamento da rocha (FIGURA 22f). As amostras da base da camada superior



apresentam nódulos com porosidade, e elevada concentração de betume, como observado na amostra 18 (FIGURA 22c, 22d).

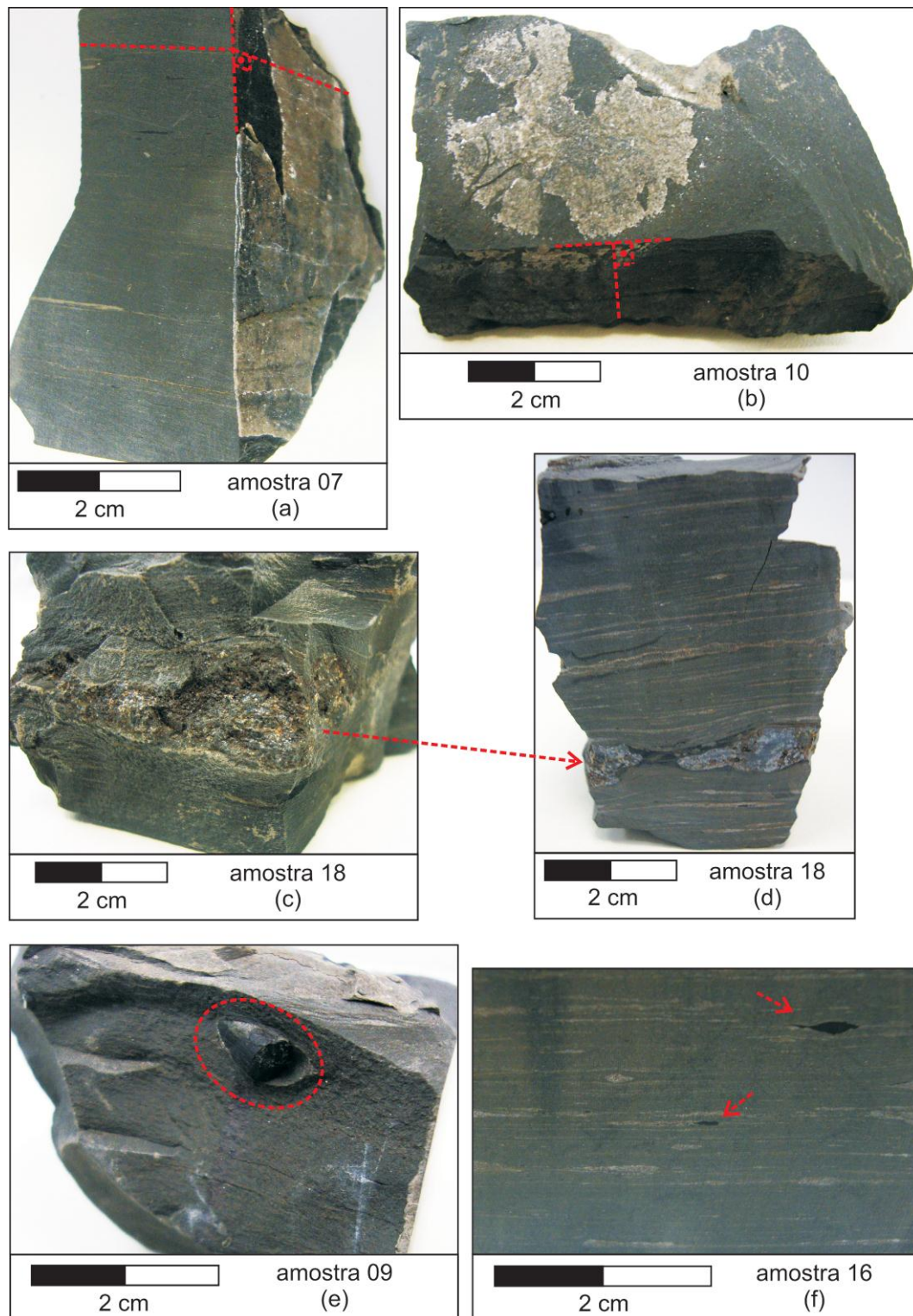


FIGURA 22 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA SUPERIOR  
 Amostra 7: (a) calcita perpendicular ao acamamento. Amostra 10: (b) calcita paralela ao acamamento.  
 Amostra 18: (c) porosidade com presença de betume. (d) intercalação de níveis silte/argila e nível com porosidade. Amostra 9 e amostra 16: (e) e (f) concentração de material opaco (querogênio).



Nas análises detalhadas das amostras de folhelho pirobetuminoso, o material opaco (querogênio) apresenta-se em laminações concordantes à estratigrafia primária da rocha (FIGURA 23d e 23f). Esse material opaco também é observado em estruturas peloidais, com diâmetro médio de 0,4 milímetros (FIGURA 23c e 23f). Outras estruturas opacas com diâmetro médio de 3 milímetros e concordantes ao acamamento da rocha são identificadas como material fóssil (FIGURA 23b).

A presença de cristais de calcita e pirita, formando níveis concordantes ao acamamento da rocha, apresenta-se em quantidade nas amostras visualizadas em lupa (FIGURA 23a e 23e).

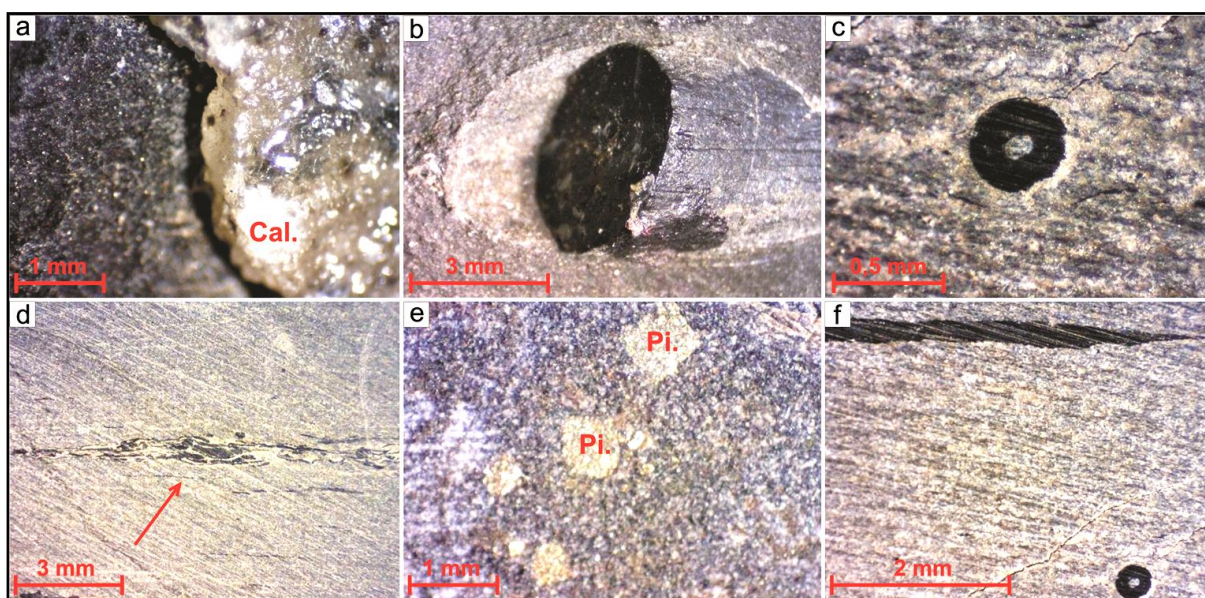


FIGURA 23 – AMOSTRAS DE FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS DA CAMADA SUPERIOR OBSERVADAS EM LUPA

Amostra 7: (a) cristais de calcita. Amostra 9: (b) material opaco (querogênio). (c) feição circular opaca. Amostra 4: (d) níveis opacos concordantes à matriz siliciclástica. Amostra 18: (e) piritas macroscópicas. Amostra 9: (f) feições de material opaco comumente encontradas nas amostras da camada superior de folhelho pirobetuminoso.

Ao microscópio petrográfico as amostras apresentam cor castanha clara com níveis milimétricos de grande concentração de quartzo e feldspato. Também se observa a ocorrência de níveis alternados de cor castanha escura, formado por argilominerais e material opaco. O quartzo e o feldspato presentes variam de anédrico a subédrico, estando em alguns casos isolados ou em níveis contínuos sustentados pela matriz argilosa. Os minerais de quartzo e feldspato próximos ao topo da camada apresentam-se de forma mais angulosa (FIGURA 24b).

As amostras de folhelhos pirobetuminosos do topo da camada superior apresentam ocorrência de microfraturas tanto paralelas quanto perpendiculares ao acamamento. A presença destas microfraturas pode estar relacionada à redução da tensão do maciço rochoso, pois as amostras do topo da camada superior estão localizadas no perfil litológico em regiões que sofrem maior intemperismo (FIGURA 24a).

A presença de regiões com elevada porosidade é comum em amostras próximas à camada intermediária. Na FIGURA 24i observa-se essa feição, preenchida com material castanho escuro (matéria orgânica).

Outra observação é a ocorrência de peloides opacos concentrados, formando lentes em meio à matriz da rocha, podendo ser interpretados como pirita framboidal (FIGURA 24h).

A presença de material opaco é comumente encontrada nos folhelhos pirobetuminosos. Esta feição apresenta-se paralela ao acamamento da rocha ou em forma de estrutura lenticular (FIGURA 24c e 24d). Também se observa a presença de material castanho claro no interior de lentes de granulação silte (FIGURA 24g). Os peloides opacos, descritos em lupa, aparecem em cor alaranjada com centro castanho escuro, e algumas sem núcleo preenchido (FIGURA 24e e 24f).



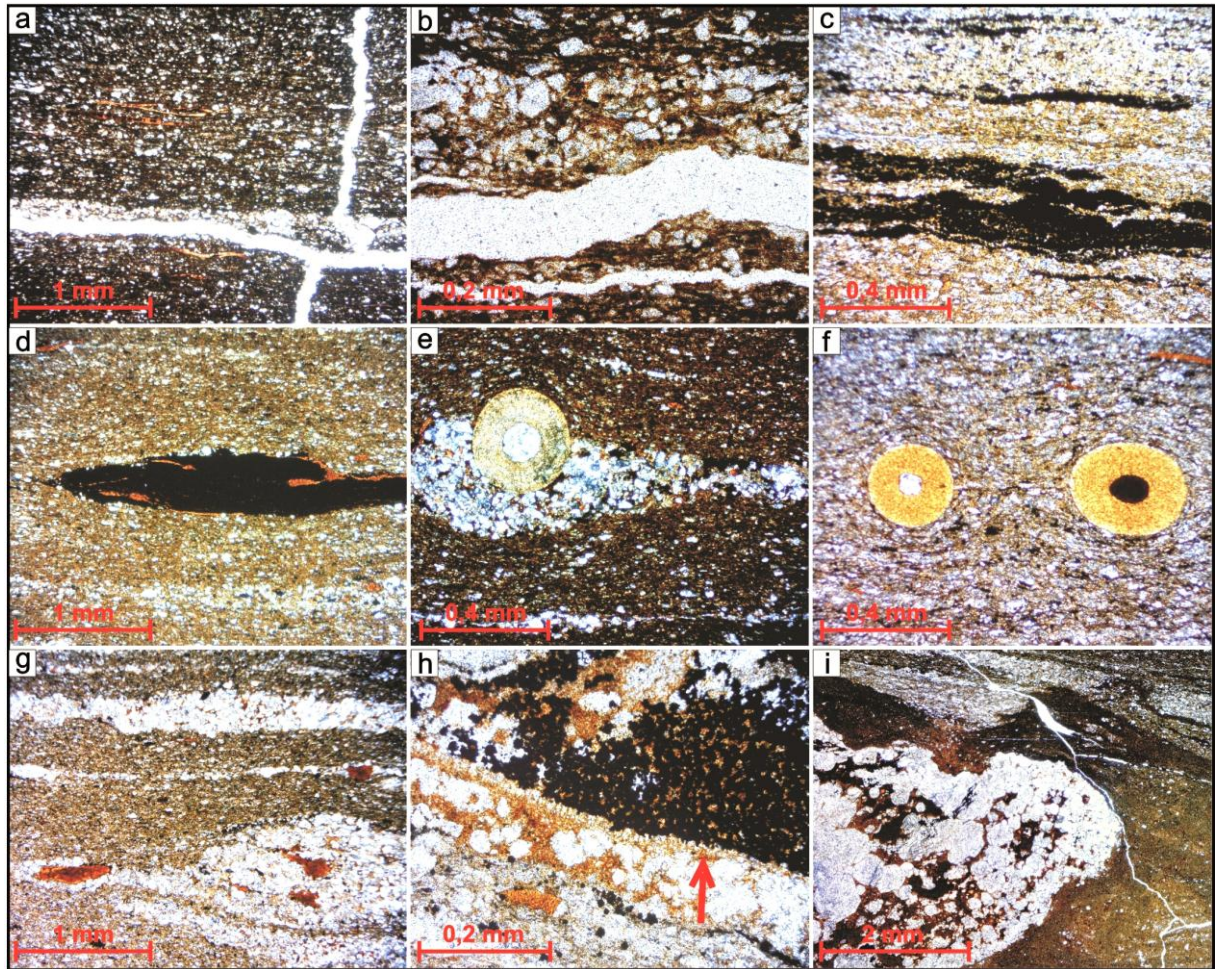


FIGURA 24 – MICROGRAFIAS DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS. Amostra 2: (a) microfraturas paralela e perpendicular ao acamamento. (b) quartzo e plagioclásio angulosos. Amostra 7: (c) matéria orgânica (opaco) paralela ao acamamento. Amostra 8: (d) matéria orgânica lenticular (opaco). (e) feição circular (alaranjada). Amostra 9: (f) feição circular (alaranjada/castanho escuro). Amostra 16: (g) estrutura lenticular de granulação silte com matéria orgânica (alaranjada). (h) pirita framboidal (opaco). Amostra 18: (i) região porosa com matéria orgânica (castanho escuro) e níveis de intercalação silte/argila.

Na caracterização destas feições circulares, pela análise da composição por MEV/EDS, foi possível definir que se trata de material orgânico, onde se confirma que a estrutura analisada se refere ao colofano, com teores variáveis de enxofre e fósforo. Uma possibilidade é que essas feições podem se tratar de uma seção transversal do esqueleto de mesossauro ou até mesmo relacionada a nódulos de betume (FIGURA 25).

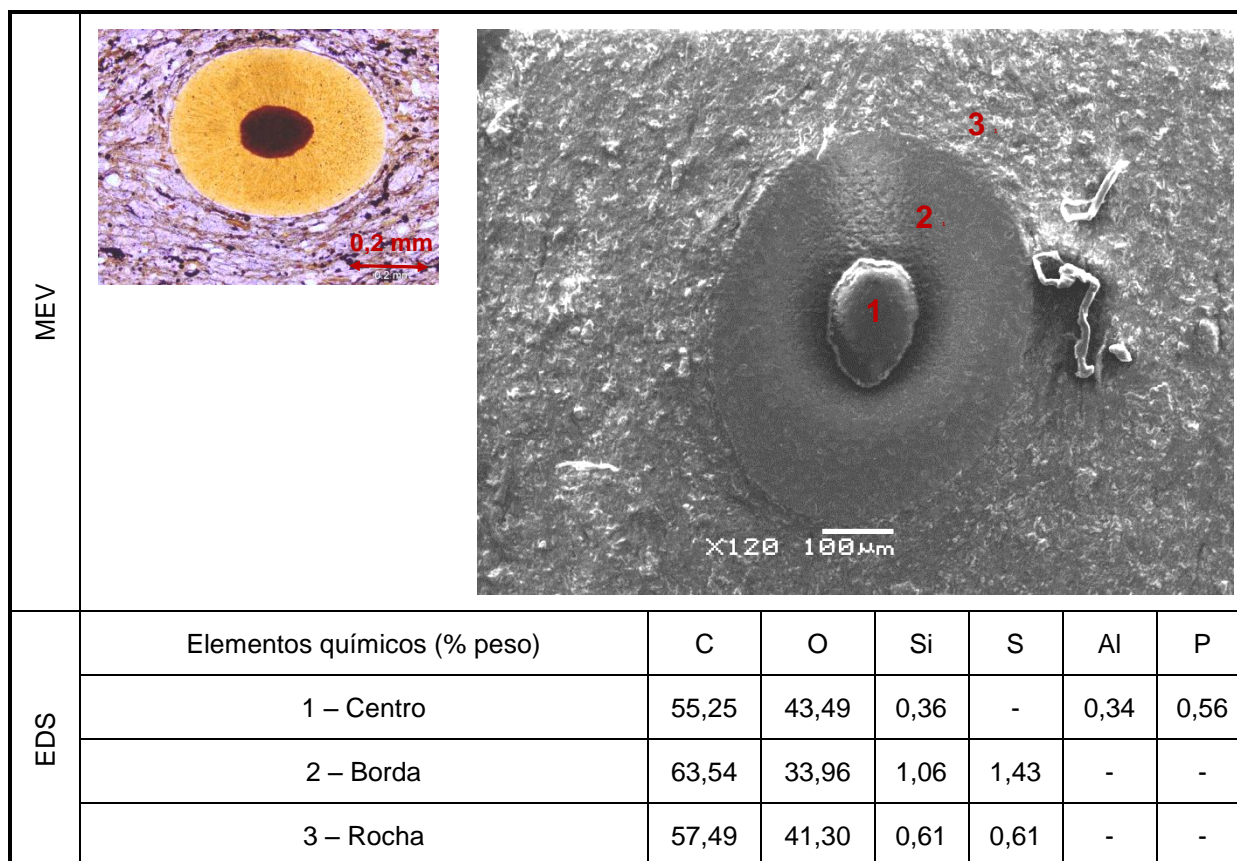


FIGURA 25 – MEV/EDS DA AMOSTRA 9 DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

A partir do perfil litológico analisado, a uma profundidade de 5,20 metros, foi coletado um nódulo de calcário com uma estrutura sedimentar *cone in cone*, identificada por sua aparência distinta composta por cones concêntricos aninhados uns dentro dos outros. Estas feições, comuns em meio a folhelhos pirobetuminosos, são compostas por calcita com camadas finas de material argiloso (FIGURA 26).

Na FIGURA 26 é possível observar o limite entre a estrutura *cone in cone* e o material argiloso, muitas vezes associado à matéria orgânica. Esta matéria orgânica apresenta-se tanto na forma peloidal quanto na forma de níveis paralelos ao acamamento. Próximo a esse limite, ocorre a presença de uma microfratura de aproximadamente 3 milímetros preenchida por dolomita, em meio a uma matriz constituída por calcita (FIGURA 26j e 26l).

Outra observação é a presença de cristais de calcita macroscópicos, algumas vezes com presença de betume (FIGURA 26b, 26e e 26f).



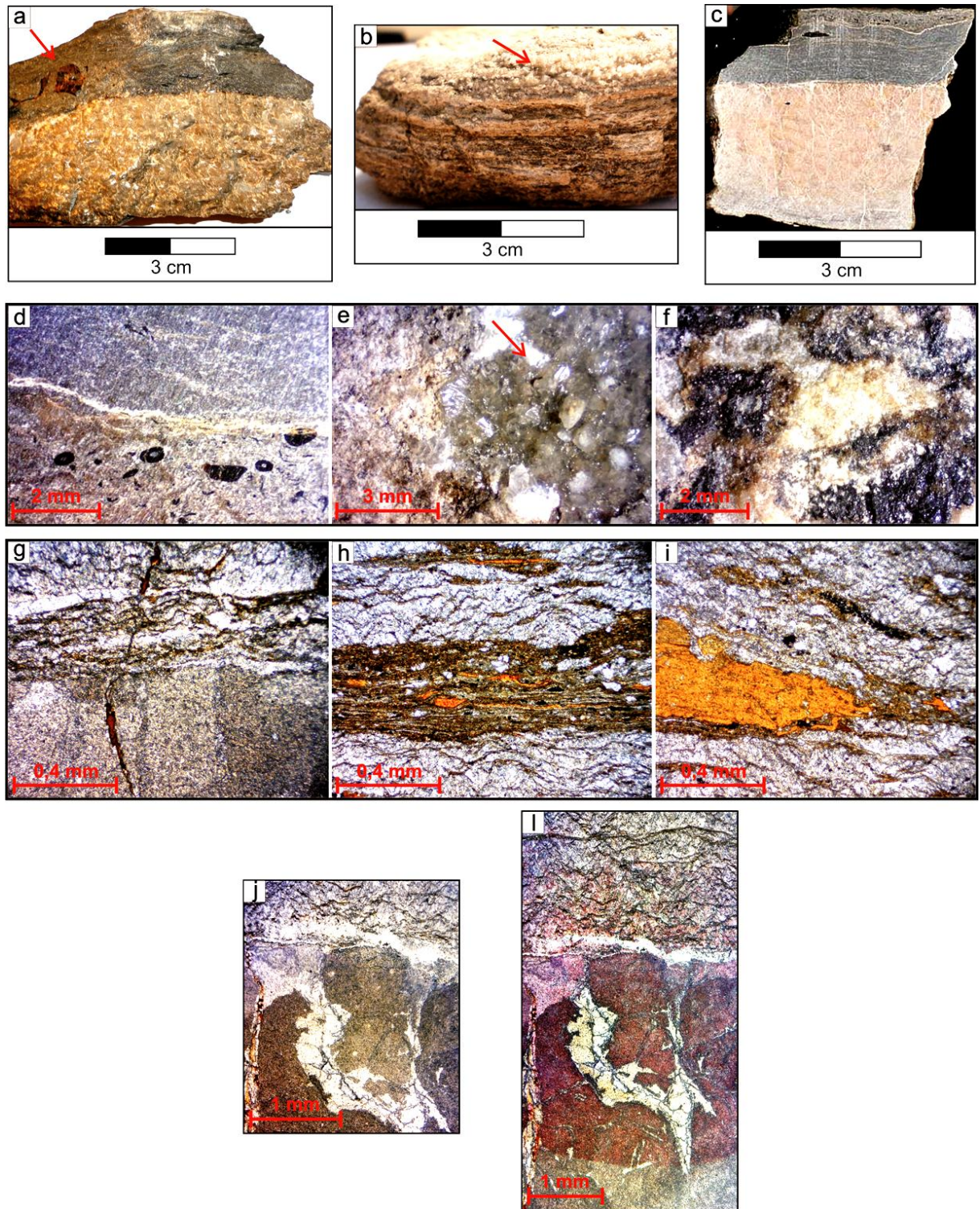


FIGURA 26 – ESTRUTURA DO CARBONATO *CONE IN CONE* DA CAMADA SUPERIOR  
 MACROSCÓPICA: (a) limite *cone in cone* e matriz argilosa, presença de conteúdo fóssil. (b) cristais de calcita macroscópicos. (c) limite *cone in cone* e matriz argilosa. LUPA: (d) limite *cone in cone* e matriz argilosa, presença de conteúdo fóssil. (e) cristais de calcita macroscópicos. (f) cristais de calcita com presença de betume. MICROSCÓPICO: (g) limite *cone in cone* e matriz argilosa com microfratura preenchida com material orgânico. (h) intercalação de estrutura *cone in cone*, matriz argilosa e material castanho e opaco peloidal. (i) Lente de material castanho, material opaco peloidal. (j) microfratura sem alizarina. (l) microfratura com alizarina, calcita (rosa) e dolomita (branco).

A análise química das amostras da camada superior de folhelhos pirobetuminosos, realizada através da FRX, apresenta predomínio de sílica e alumínio, com valores variando de 55,8% a 65,8% de  $\text{SiO}_2$  e de 12,1% a 15,8% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses elementos se encontram na estrutura cristalina do quartzo, feldspato e argilominerais. A análise também mostra uma variedade de elementos presentes, tais como ferro, enxofre, cálcio, magnésio, potássio e sódio. (APÊNDICE II).

Na comparação da composição dos elementos presentes, ao longo do perfil litológico da camada superior, é possível observar que houve pouca variação em teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . Os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$  apresentam maior porcentagem no topo da camada (FIGURA 27).

A Perda ao Fogo<sup>1</sup> (P.F.) elevada, variando de 15,6% a 30,4%, associada a inexistência de minerais de carbonato, é consequência da quantidade de matéria orgânica (querogênio) encontrada em folhelhos pirobetuminosos. Em alguns pontos, como a amostra coletada próxima ao nódulo de carbonato *cone in cone* (amostra 10), observa-se uma atípica porcentagem de  $\text{CaO}$ , em torno de 10%, e assim uma elevada perda ao fogo decorrente (15,6%) (FIGURA 28b).

A caracterização mineralógica, realizada através do método de DRX, caracteriza os folhelhos pirobetuminosos com a presença predominante de quartzo, pirita, plagioclásio (albita) e argilominerais, além da indicação de calcita e dolomita em algumas amostras.

Em amostras próximas da camada intermediária foram identificadas reflexões (em torno de  $25^\circ 2\theta$  e  $16^\circ 2\theta$  – pico principal  $3,43\text{\AA}$ ) de zeólitas (analcima) (FIGURA 28c). Comparando com a análise química, estas amostras apresentam teores mais elevados de  $\text{Na}_2\text{O}$ , sugerindo a presença de analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (FIGURA 28c). Estas amostras da base da camada também apresentam teores elevados de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  em relação a outras amostras, o que caracteriza a presença de carbonatos.

Através de tratamento dos argilominerais, foi detectada a presença de illita, mineral expansível esmectita, caolinita e, em alguns casos, uma provável presença de clorita.

---

<sup>1</sup> Perda ao Fogo (P.F.) – teste usado em química analítica inorgânica que consiste em um forte aquecimento (em torno de  $1000^\circ\text{C}$  em mufla) de determinada amostra, permitindo que substâncias voláteis escapem até que não ocorra mudança na massa desta mesma amostra.

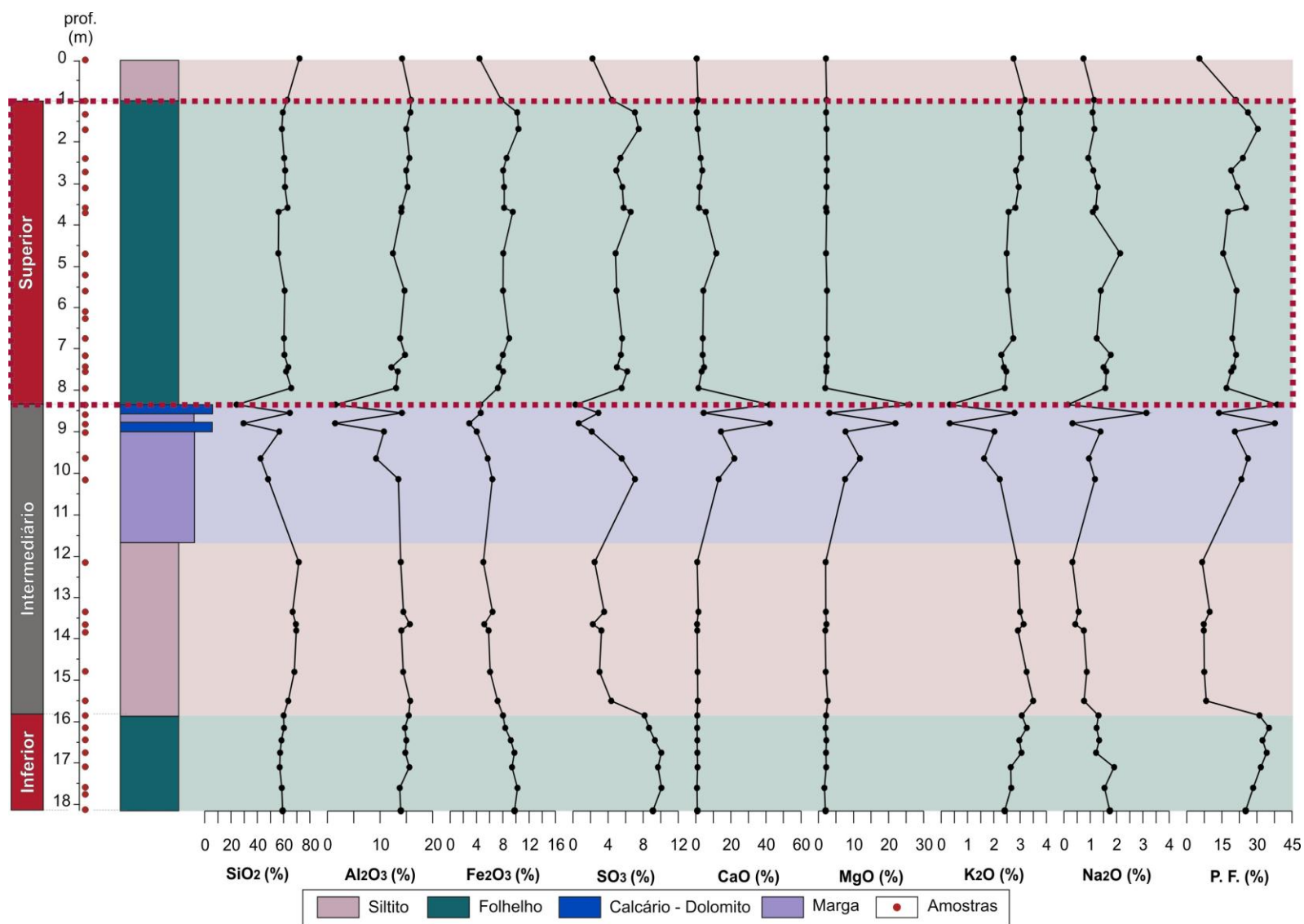


FIGURA 27 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO COM DESTAQUE PARA A CAMADA SUPERIOR



Os gráficos da FIGURA 28 apresentam os principais difratogramas de raio X correlacionados com as composições químicas das amostras da camada superior dos folhelhos pirobetuminosos. Em seguida, a FIGURA 29 apresenta os dados referentes ao siltito coletado acima da camada superior e da lente de carbonato *cone in cone*.

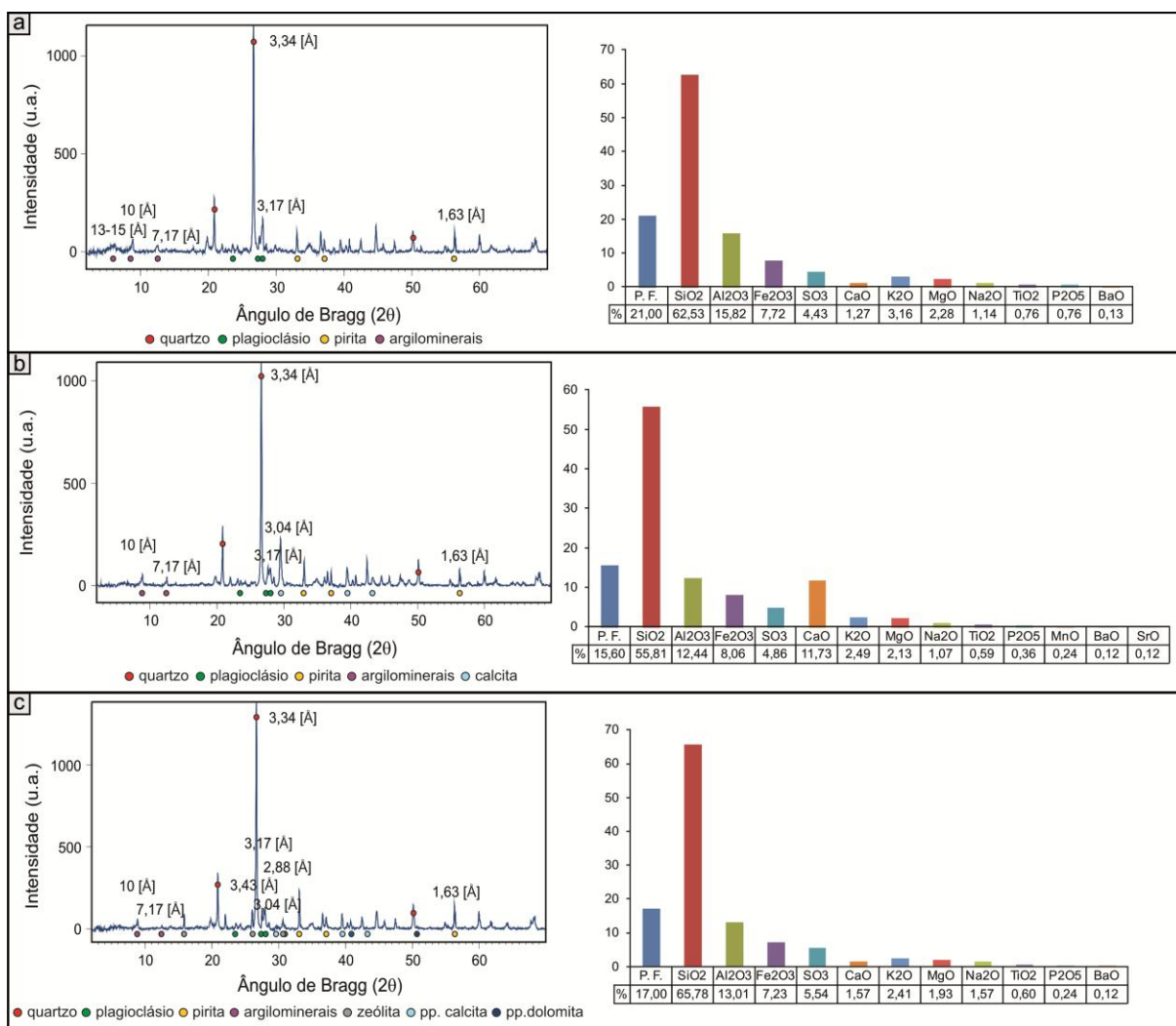


FIGURA 28 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

a) Amostra 2. b) Amostra 10. c) Amostra 18.

O siltito apresenta composição mineralógica e química similar à dos folhelhos pirobetuminosos, ou seja, presença predominante de quartzo, plagioclásio (albita), argilominerais (ilita, esmectita e caolinita) e provável presença de pirita. Esta amostra também apresenta provável presença de gipsita (pico principal 7,63Å) (FIGURA 29a).



No carbonato referente à estrutura *cone in cone*, a presença de CaO corrobora a interpretação do difratograma de raio X, que identifica como mineral predominante a calcita (pico principal 3,04Å), além da presença de quartzo, plagioclásio (albita), argilominerais e provável presença de piritá (FIGURA 29b).

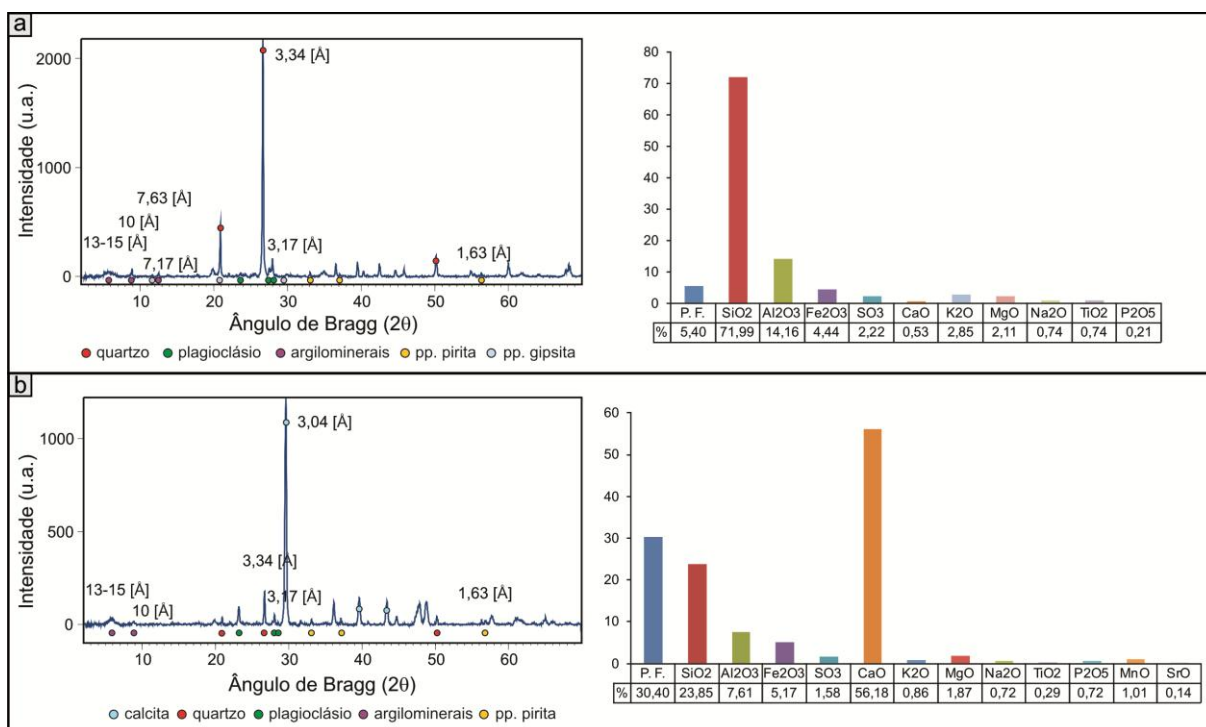


FIGURA 29 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO SILTITO E DO CARBONATO *CONE IN CONE*

a) Amostra 1 – siltito. b) Amostra 11 – carbonato *cone in cone*.

A análise térmica, realizada em ATG/ADT, com atmosfera isenta de oxigênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min (30°C a 1000°C), apresenta dois principais comportamentos nas amostras de folhelho pirobetuminoso da camada superior.

O primeiro comportamento apresenta uma perda de massa de aproximadamente 15% entre 400 e 500 °C. Este caso tem maior ocorrência nas amostras situadas no topo da camada superior (FIGURA 30).

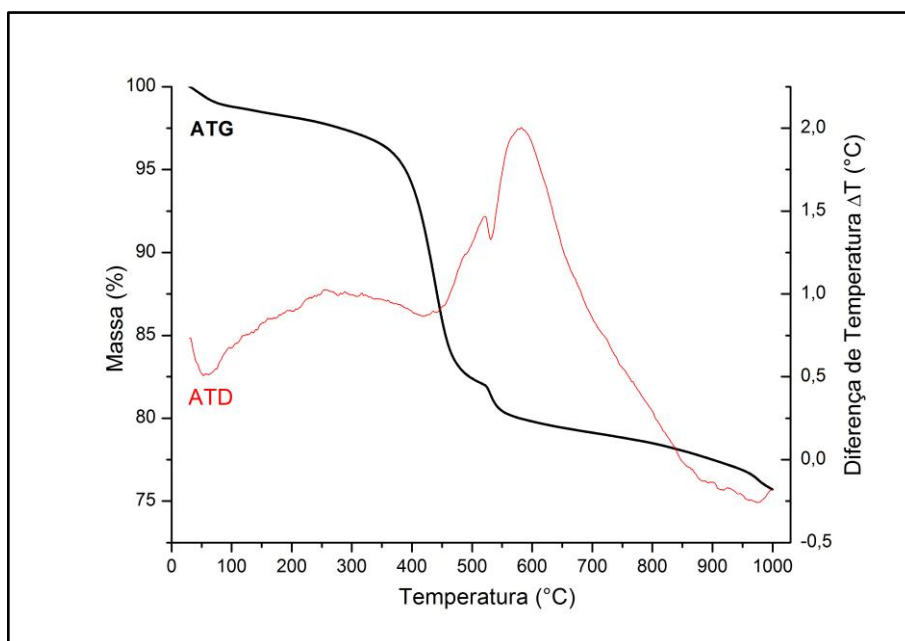


FIGURA 30 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 04 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

O segundo comportamento é representado por dois picos principais de perda de massa, um de aproximadamente 10% entre 400-550°C e outro de aproximadamente 5% entre 500 a 700°C. Este segundo comportamento está relacionado à presença dos minerais calcita e dolomita, nas amostras que estão localizadas próximas às lentes carbonáticas da camada intermediária (FIGURA 31).

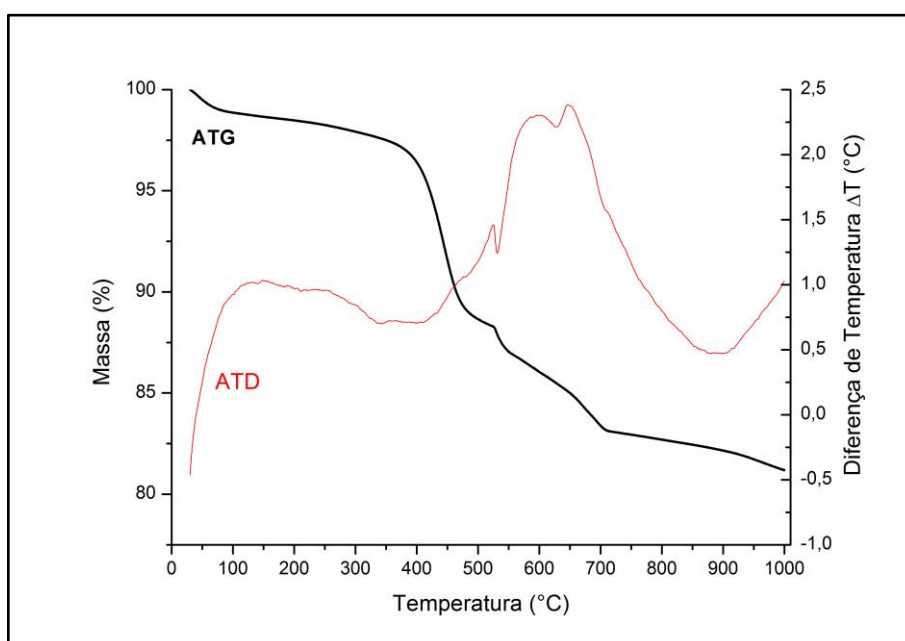


FIGURA 31 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 16 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Na análise das curvas termogravimétricas com o perfil térmico diferencial, é possível identificar que até 200°C ocorre a perda de água relativa à umidade e a água intercalada entre camadas 2:1 e mistas dos argilominerais. Entre 400°C e 550°C ocorre uma perda de massa provavelmente decorrente da decomposição da matéria orgânica e da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (FIGURA 30 e 31).

O nódulo de carbonato *cone in cone* apresenta um comportamento térmico que caracteriza a presença do mineral calcita, ou seja, perda de massa devido à dissociação da calcita a aproximadamente 800°C. Esse perfil é corroborado pela interpretação dos difratogramas e pelo elevado teor de CaO presente nesta amostra (FIGURA 32).

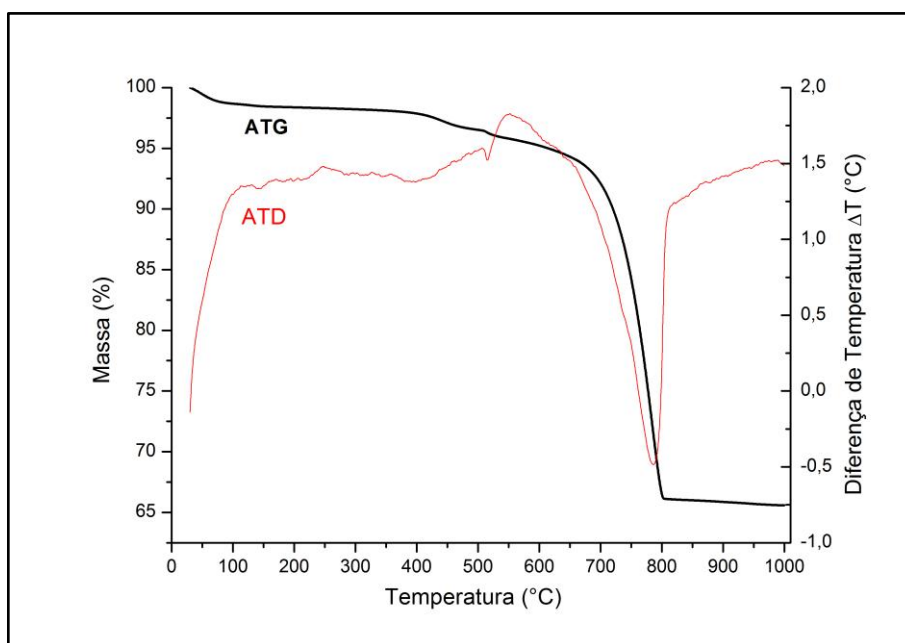


FIGURA 32 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 11 – CARBONATO *CONE IN CONE*

Na análise por  $\mu\text{CT}$  da amostra 18 de folhelho pirobetuminoso, identifica-se como microporosidade média total o valor de 2,15%, sendo que 1,52 % são considerados porosidade com conectividade (aberta) e 0,64 % de porosidade sem conectividade (fechada). Também foi possível identificar minerais mais densos, como a pirita em branco na FIGURA 33. Na imagem tridimensional, observa-se que este mineral ocorre tanto de forma concentrada como formando níveis.

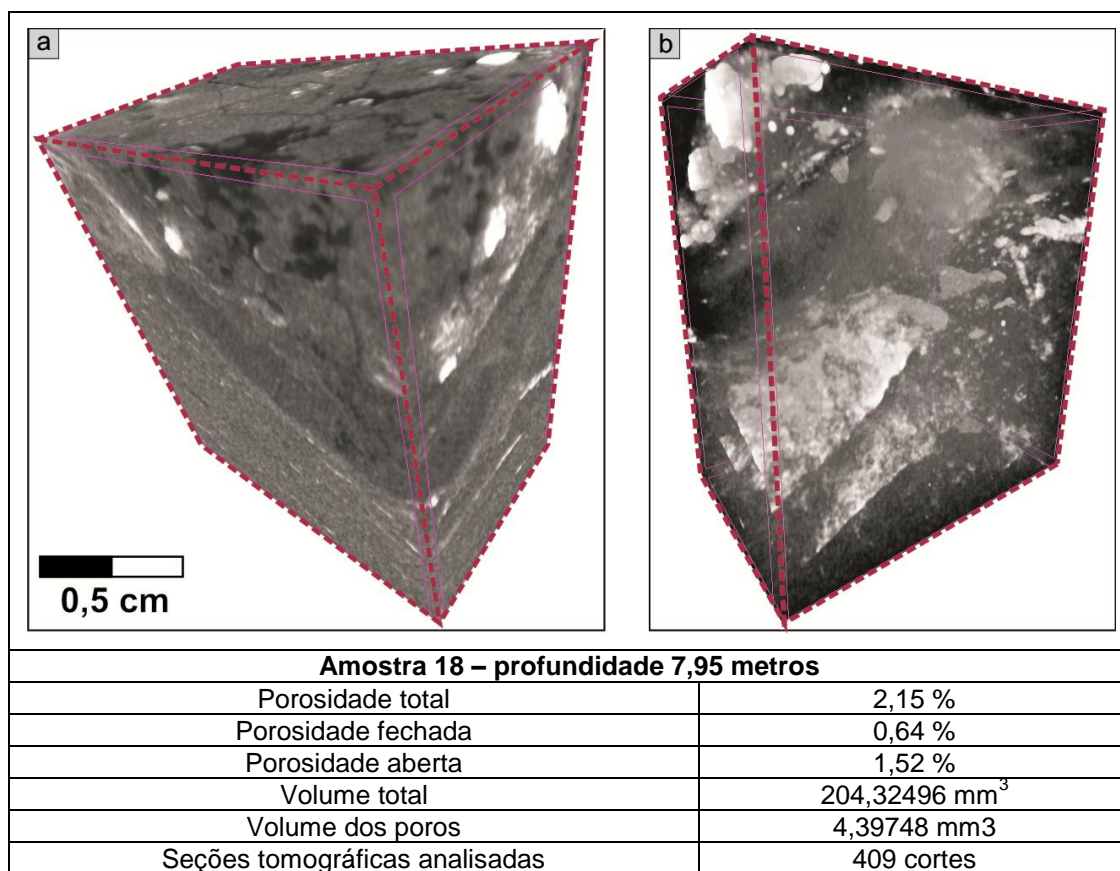


FIGURA 33 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 18 – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

(a) porosidade representada pelo opaco. (b) minerais densos (pirita) representados pela cor branca.

Com relação ao teor médio de óleo da camada superior, observa-se um aumento nos teores no topo do perfil litológico (FIGURA 34). A exemplo, a amostra 4 (profundidade 1,70 metros) apresenta média em teor de óleo de aproximadamente 13%.

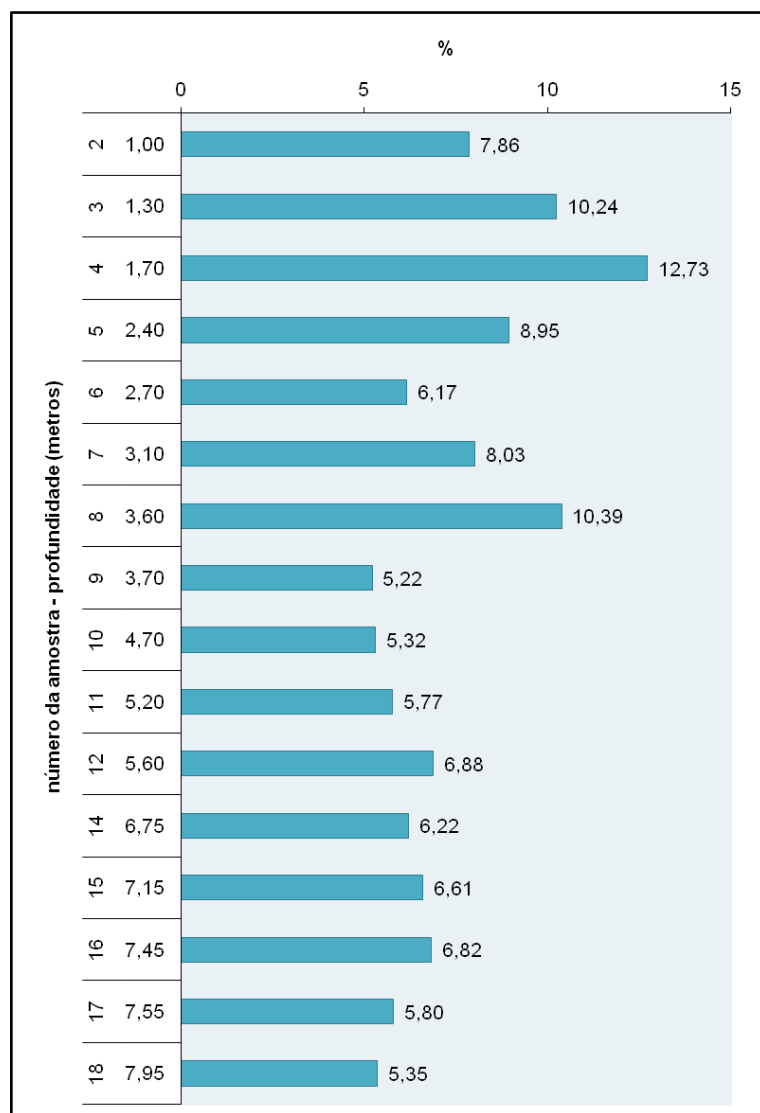


FIGURA 34 – TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

A relação entre o teor médio de óleo com a perda ao fogo das amostras de folhelhos pirobetuminoso da camada superior apresentam uma relação linear (FIGURA 35). Através do gráfico é possível observar que está regressão linear está relacionada ao escape da matéria orgânica durante o processo de beneficiamento do folhelho pirobetuminoso.

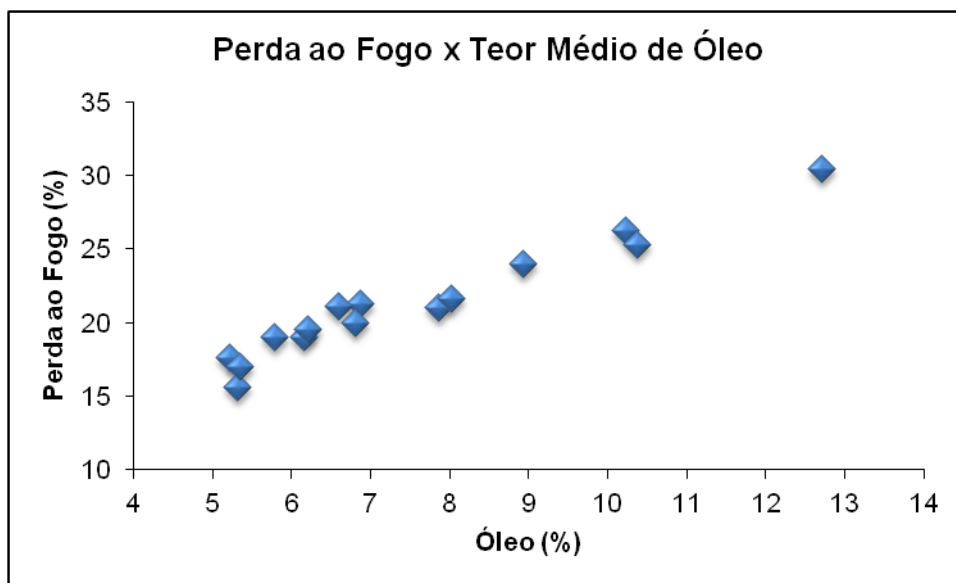


FIGURA 35 – RELAÇÃO DE PERDA AO FOGO COM O TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

## 5.2 CAMADA INFERIOR

A frente de lavra da camada inferior amostrada compõe-se de aproximadamente 2,3 metros de folhelho pirobetuminoso, com presença de laminações finas (~ 1 centímetro) de calcita concordantes ao acamamento da rocha. O contato entre o topo da camada inferior com a camada intermediária apresenta um nível espesso (~ 5 centímetros) de argila bentonítica.

As amostras relativas à camada inferior de folhelho pirobetuminoso apresentam coloração cinza escuro e granulometria na fração silte/argila. Quando comparadas macroscopicamente, as amostras são homogêneas, com presença de pequenos cristais de pirita macroscópicos (FIGURA 36a). Outra característica é a presença de estruturas laminadas milimetricamente de fração silte intercaladas na matriz argilosa da rocha. Também se observa a presença de estrutura perpendicular ao acamamento primário da rocha (FIGURA 36b).



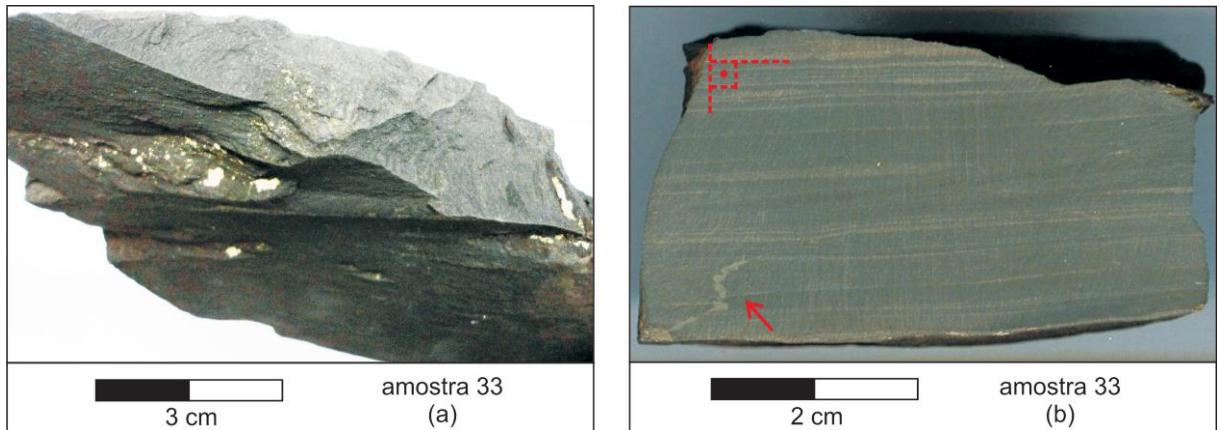


FIGURA 36 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA INFERIOR

Amostra 33: (a) cristais de pirita macroscópica paralela ao acamamento. (b) níveis claros paralelos ao acamamento e estrutura perpendicular à estratificação primária.

Quando melhor detalhadas em lupa, as amostras da camada inferior apresentam laminações milimétricas de silte, paralelas ao acamamento, e intercaladas na matriz argilosa da rocha. Estas laminações apresentam-se também em formas onduladas-lenticulares (FIGURA 37e e 37f).

Em praticamente todas as amostras da camada inferior de folhelho pirobetuminoso ocorre a presença de cristais de pirita, como nas amostras 32 e 33 (FIGURA 37a, 37b e 37c). Em algumas amostras, observa-se a presença de cristais de calcita formando níveis concordantes à estratificação primária da rocha (FIGURA 37d).

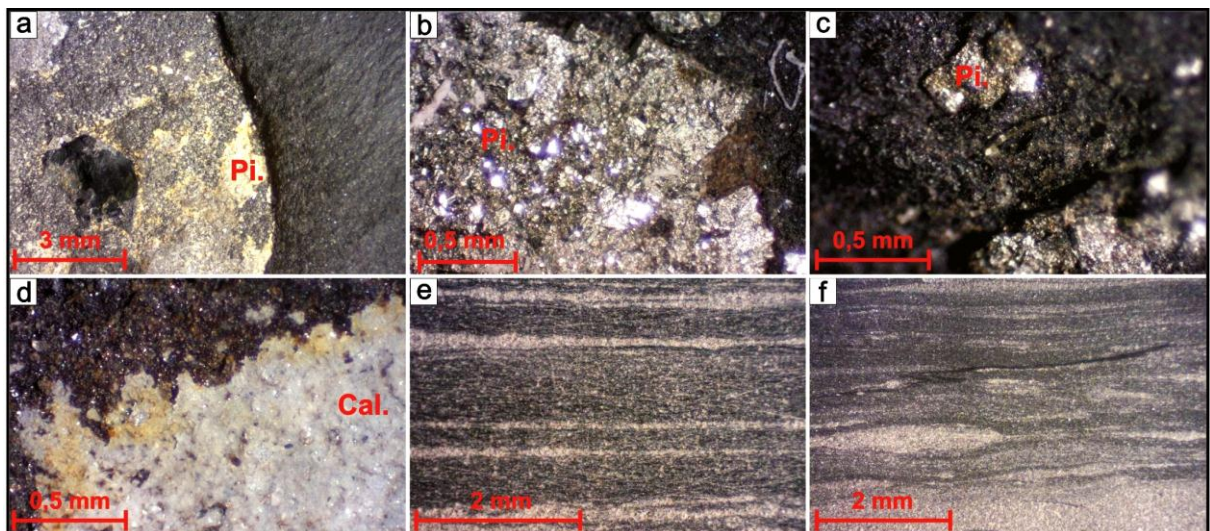


FIGURA 37 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO DA CAMADA INFERIOR OBSERVADAS EM LUPA

Amostra 32: (a) nível formado por pirita concordante ao acamamento. Amostra 33: (b) e (c) cristais de pirita. Amostra 32: (d) nível formado por calcita concordante ao acamamento. Amostra 35: intercalação de lâminas. Amostra 39: (f) lâminas onduladas-lenticulares.



A análise petrográfica caracteriza uma paragênese constituída essencialmente por quartzo, feldspato, argilominerais e material opaco. Este material opaco apresenta-se em níveis próximos a lentes de silte (FIGURA 38a). Também se observa o mesmo material formando lentes com bordas preenchidas com material castanho claro (FIGURA 38c). A presença de microfraturas preenchidas com provável matéria orgânica coqueada é recorrente na maioria das amostras da camada inferior (FIGURA 38b).

Os folhelhos pirobetuminosos da camada inferior têm como característica principal a presença de fábricas finamente laminadas ( $< 0,5$  mm) e lâminas espessas ( $> 0,5$  mm), podendo em alguns casos apresentar contato planar abrupto nas lâminas siltosas ou até mesmo contato irregular (FIGURA 38e e 38f). Também há presença de lentes siltosas em meio à matriz argilosa (FIGURA 38a e 38d).

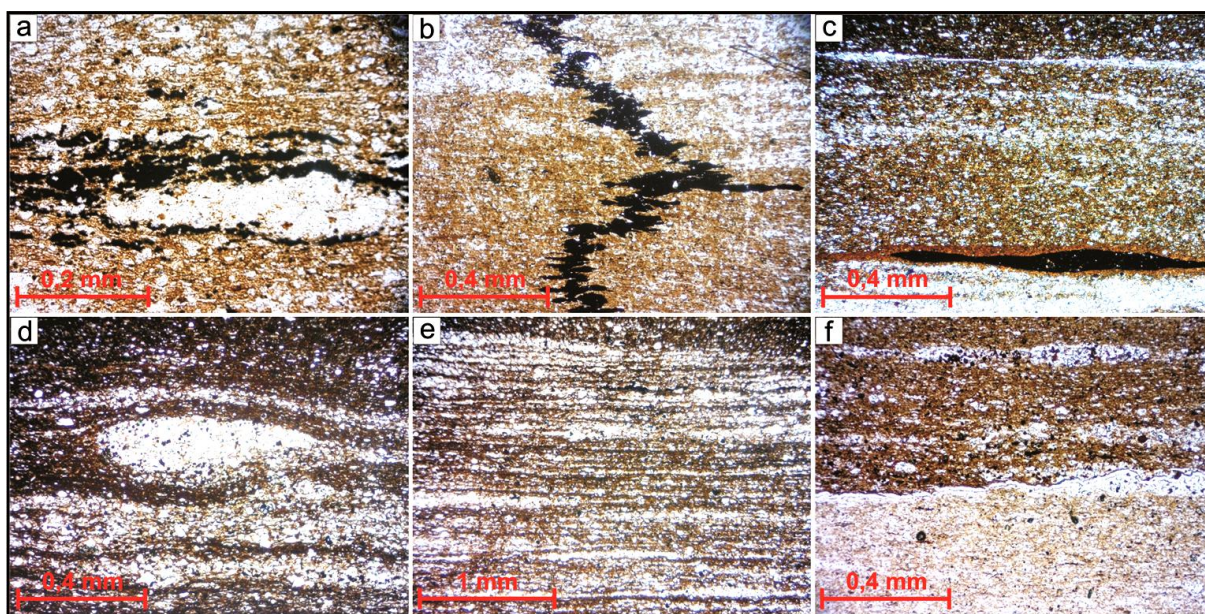


FIGURA 38 – MICROGRAFIAS DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS. Amostra 32: (a) lente siltosa e material opaco paralelo ao acamamento da rocha. Amostra 33: (b) microfratura preenchida com coque (opaco). Amostra 35: (c) lente de material opaco. (d) lente siltosa. Amostra 36: (e) intercalação de lâminas silte/argila. Amostra 39: (f) contato abrupto silte/argila.

Na composição química, realizada através da FRX, observa-se que o silício é o principal elemento químico presente nos folhelhos pirobetuminosos, acompanhado do alumínio. Estes elementos encontram-se na estrutura cristalina do quartzo, feldspato e argilominerais. Os teores de  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  aumentam com a profundidade da camada inferior, sendo que os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  permanecem, em média, constantes ao longo do perfil litológico da camada (FIGURA 39).



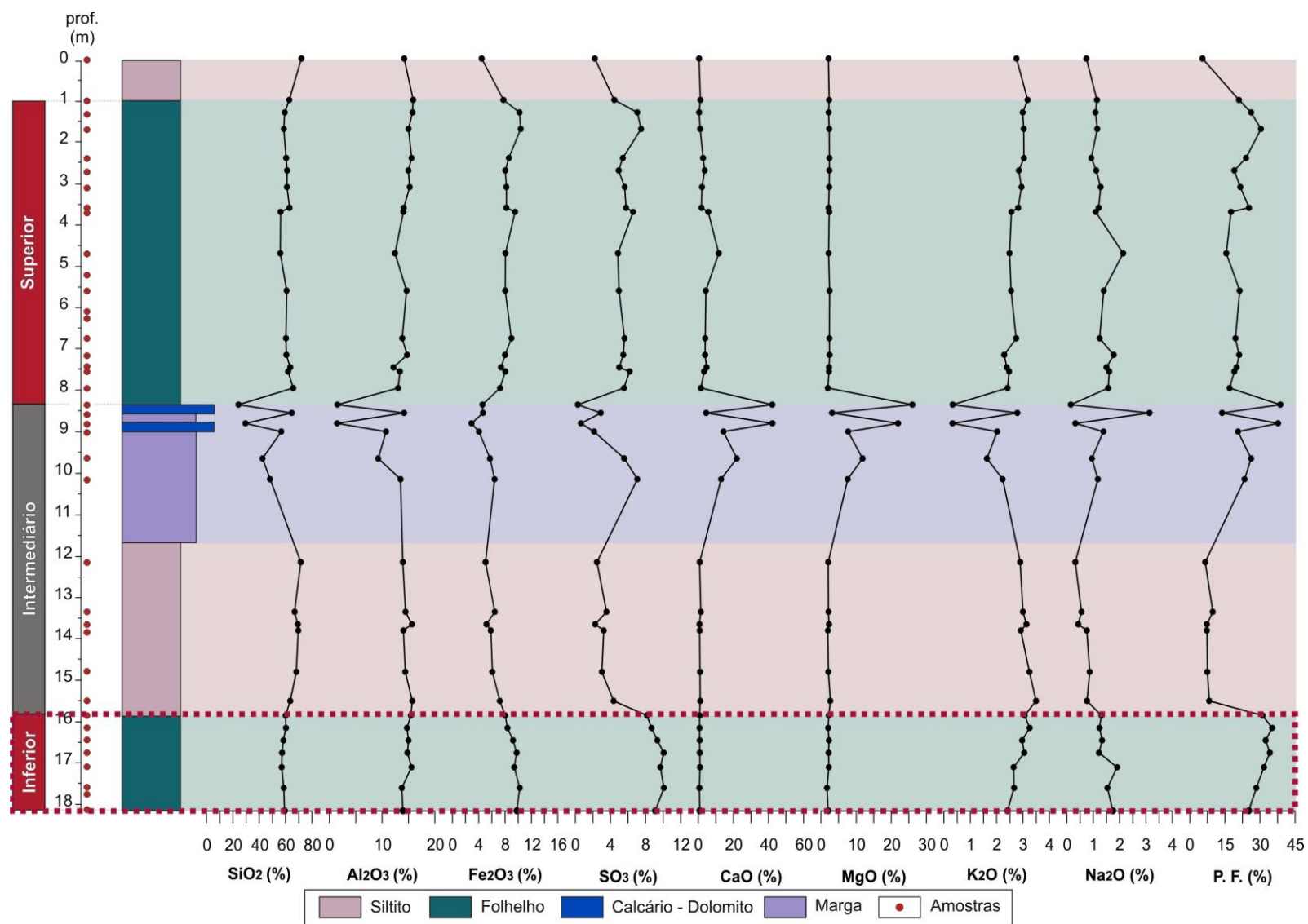


FIGURA 39 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO COM DESTAQUE PARA A CAMADA INFERIOR

A perda ao fogo apresenta resultado em torno de 28 a 35 %. Observa-se que há uma diminuição de porcentagem da perda ao fogo com o aumento da profundidade da camada inferior, provavelmente devido a maior teor de matéria orgânica presente em menor profundidade (FIGURA 39).

A análise mineralógica, apresentada pelos difratogramas permite identificar reflexões correspondentes aos seguintes minerais: quartzo, pirita, plagioclásio (albita) e argilominerais (FIGURA 40).

Dentre os argilominerais presentes, a illita e a esmectita são comumente observadas, havendo uma provável presença de clorita e caolinita ao longo do perfil litológico.

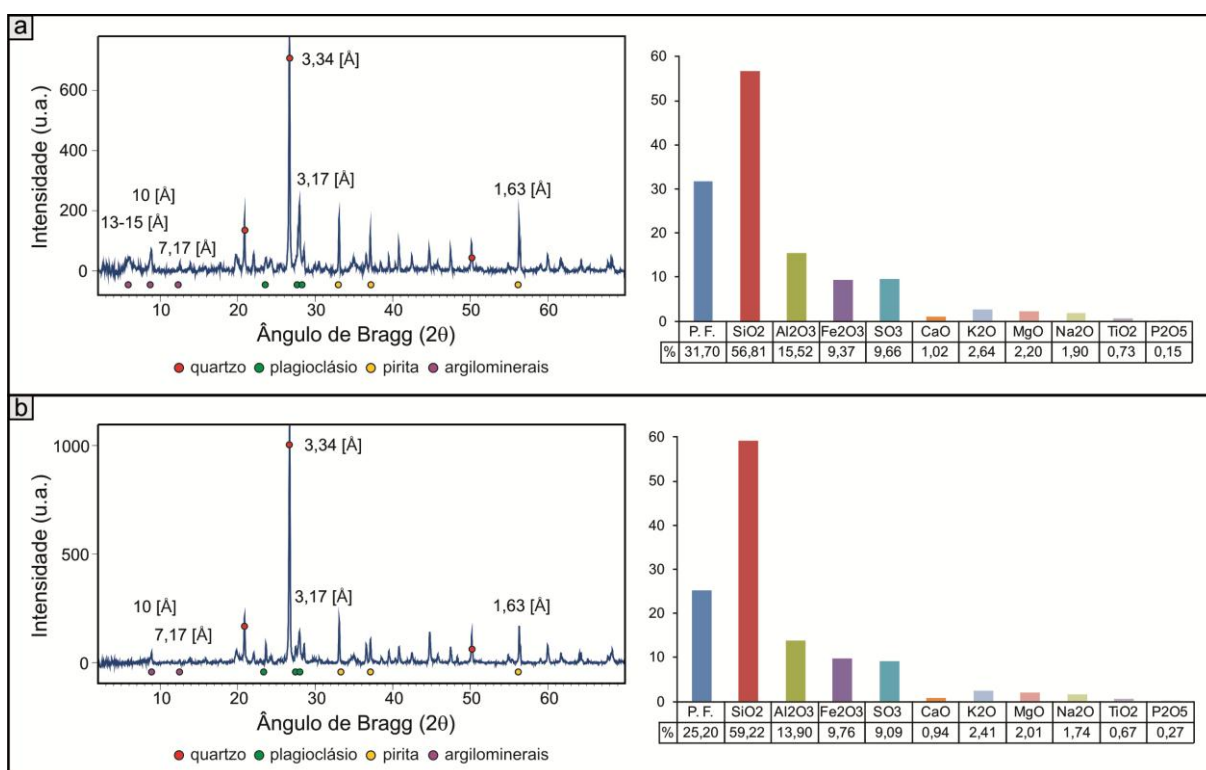


FIGURA 40 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

a) Amostra 36. b) Amostra 39.

A análise térmica, realizada em ATG/ADT com atmosfera isenta de oxigênio e uma taxa de aquecimento de 10°C/min (30°C a 1000°C), apresenta um comportamento similar para as várias amostras de folhelho pirobetuminoso da camada inferior (FIGURA 41). Analisando as curvas termogravimétricas na FIGURA 40, é possível identificar que até uma temperatura de 200°C ocorre a perda de água relativa à umidade e à água intercalada entre camadas 2:1 e mistas dos

argilominerais. Entre 400°C até 550°C ocorre uma perda de aproximadamente 15% da massa, provavelmente decorrente da decomposição da matéria orgânica e da pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

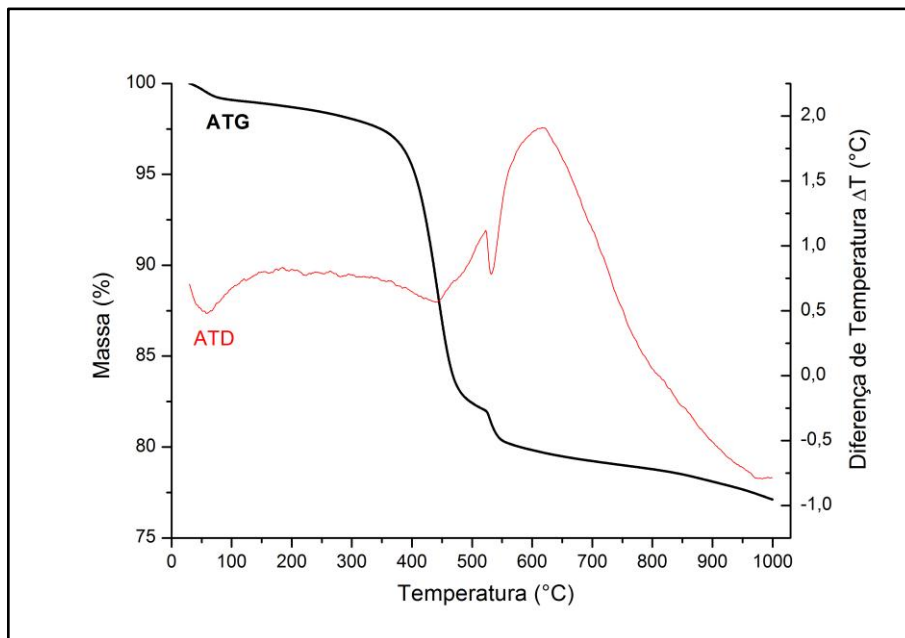


FIGURA 41 – CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA 37 – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

A técnica de microtomografia também foi utilizada para descrever os folhelhos pirobetuminosos da camada inferior (FIGURA 42).

A microporosidade total apresenta um valor de 1,10 %, sendo que 0,80 % são considerados porosidade com conectividade (aberta) e 0,30 % de porosidade sem conectividade (fechada). Na imagem tridimensional gerada, é possível identificar minerais mais densos, como a pirita, paralelos ao acamamento da rocha.

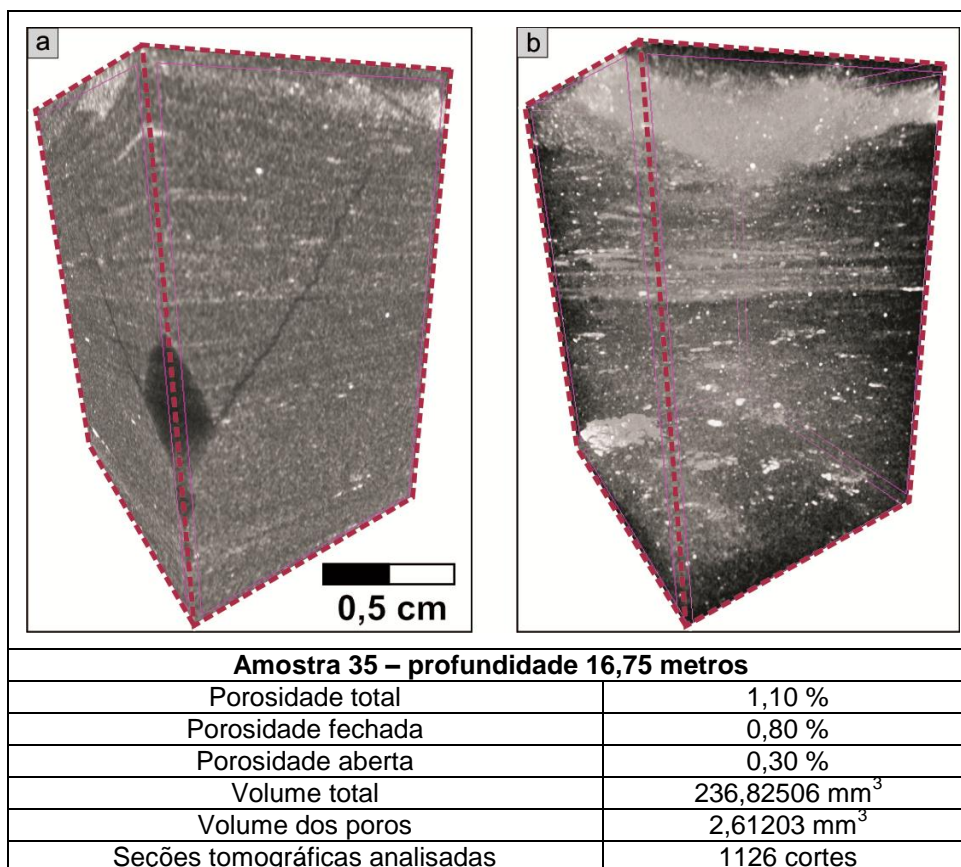


FIGURA 42 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 35 – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

(a) porosidade representada pelo opaco. (b) minerais densos (pirita) representados pela cor branca.

O teor médio de óleo, na avaliação de rendimento para beneficiamento dos folhelhos pirobetuminosos, apresenta maior porcentagem próxima ao topo da camada inferior, chegando a valores máximos de 16%, como na amostra 33 (FIGURA 43).

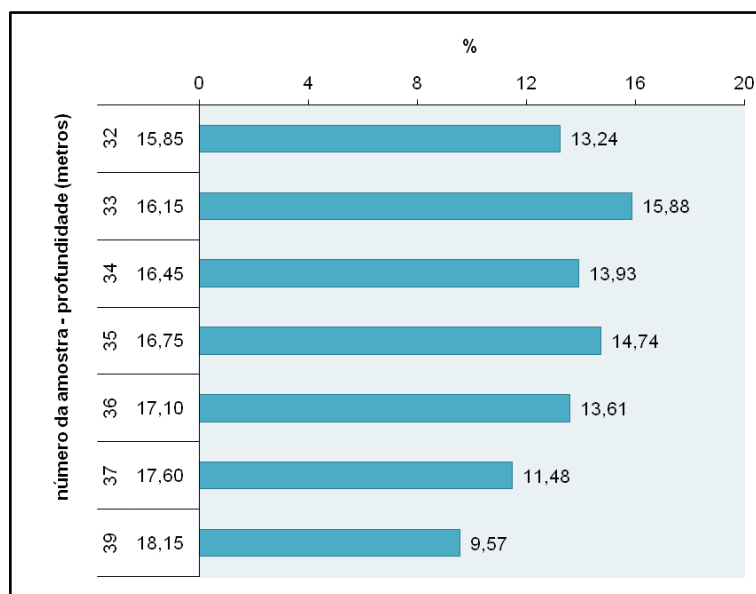


FIGURA 43 – TEOR MÉDIO EM ÓLEO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

A relação entre a perda ao fogo e o teor médio de óleo apresenta uma relação mais próxima a linear, quando comparada com a mesma relação dos folhelhos pirobetuminosos da camada superior (FIGURA 44).

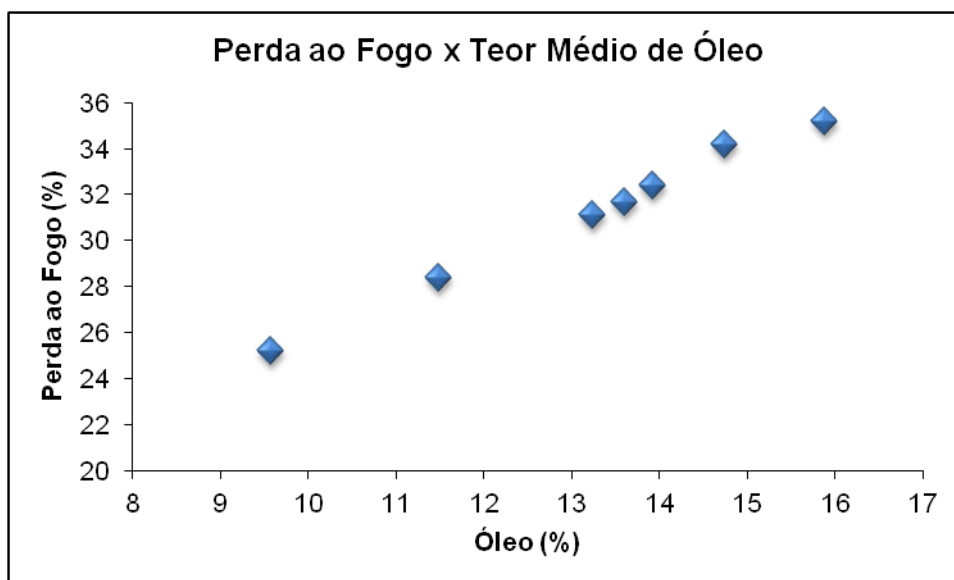


FIGURA 44 - RELAÇÃO DE PERDA AO FOGO COM O TEOR MÉDIO DE ÓLEO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

### 5.3 CAMADA INTERMEDIÁRIA

A camada intermediária amostrada compõe-se de aproximadamente 8 metros, sendo constituída de margas no topo e siltito na base. No topo da camada, é observada a presença de duas lentes de carbonatos com aproximadamente 25 centímetros cada.

As amostras 19 e 21, referentes às lentes de carbonatos, apresentam cor castanha clara com presença de porosidades e cristais de dolomita (FIGURA 45a e 45d).

A marga dolomítica apresenta um contato abrupto entre as laminações de silte/argila, sendo que nos níveis de silte a concentração de matéria orgânica tem maior ocorrência (FIGURA 45b, 45e e 45g). Também se observa, nesta litologia, a presença de nódulos de sílica, como na amostra 22, situada abaixo da segunda lente carbonática (FIGURA 45g).

As amostras de siltito apresentam coloração cinza esbranquiçada com facilidade à desintegração, derivada do intemperismo o qual estavam expostas (FIGURA 45i). Em meio ao siltito, um nódulo de carbonato de aproximadamente 5 centímetros foi coletado. Esta amostra difere de todas as outras devido à sua coloração castanha clara e por possuir uma matriz mais argilosa (FIGURA 45h).



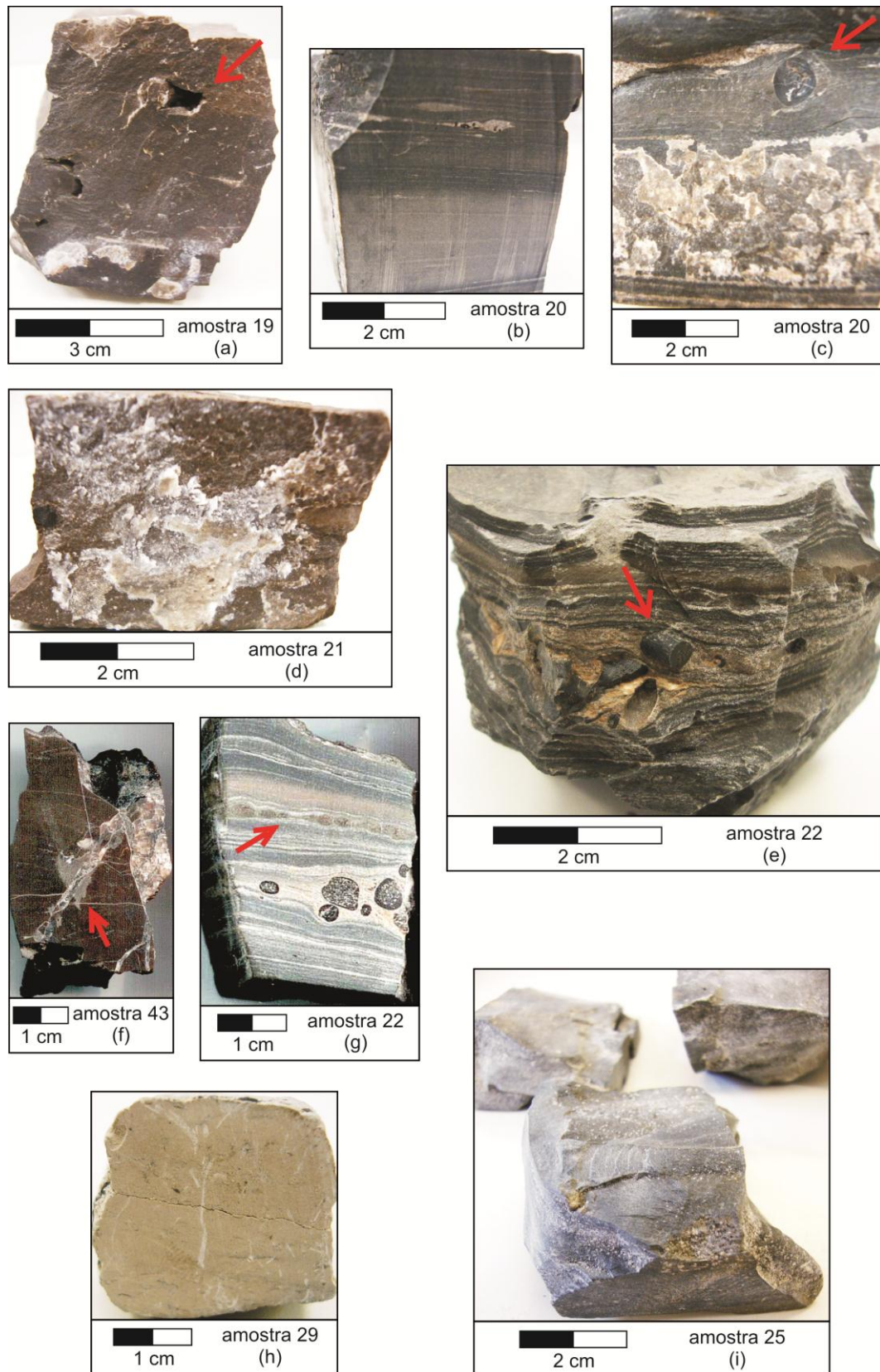


FIGURA 45 – AMOSTRAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

Amostra 19: (a) 1ª lente carbonática com porosidade. Amostra 20: (b) marga dolomítica. Amostra 20: (c) marga com material fóssil na matriz argilosa (indicado). Amostra 21: (d) 2ª lente carbonática. Amostra 22: (e) marga com concentração de material fóssil. Amostra 43: (f) venulação presente na 1ª lente carbonática. Amostra 22: (g) marga com material fóssil (opaco) e concreções de sílica (indicada) paralela ao acamamento. Amostra 29: (h) nódulo de carbonato. Amostra 25: (i) siltito.

Em uma descrição mais detalhada, nas amostras de marga, observa-se a concentração de material orgânico em níveis de granulação silte (FIGURA 46c).

A presença de cristais de dolomita e pirita também é observada nas amostras (FIGURA 46a, 46d e 46f), sendo a dolomita frequentemente associada a concentração de betume (FIGURA 46a).

A presença de nódulos de sílica, detalhada anteriormente, está apresentada na FIGURA 46e.

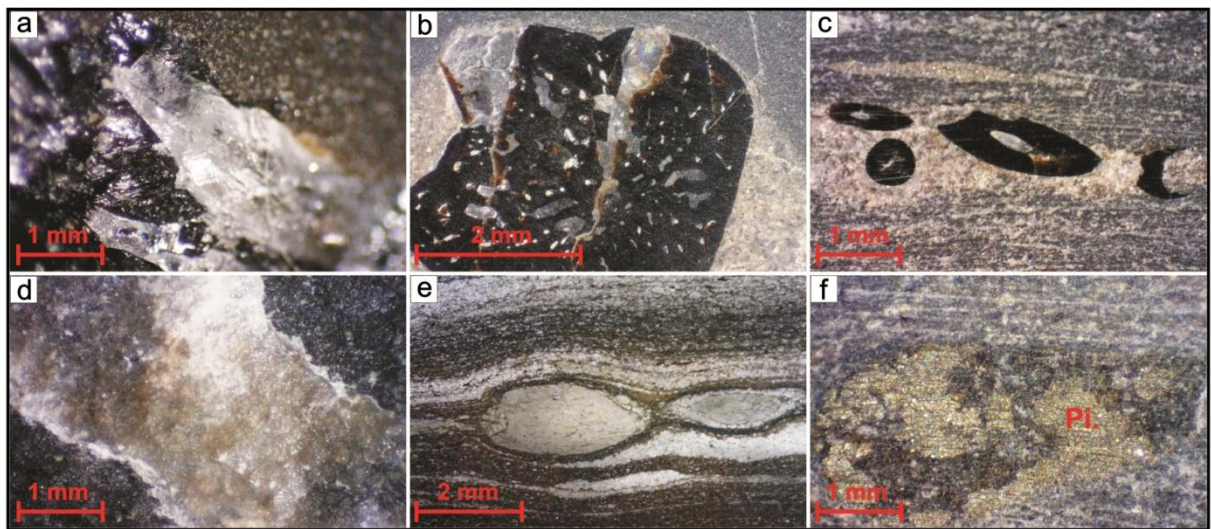


FIGURA 46 – AMOSTRAS OBSERVADAS EM LUPA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

Amostra 19: (a) betume em meio a dolomita. Amostra 22: (b) material fóssil (opaco). Amostra 20: material fóssil (opaco) em nível de granulação silte. (d) cristais de dolomita. Amostra 22: (e) nódulos de sílica. Amostra 24: (f) cristais de pirita.

Em microscópio petrográfico, os carbonatos apresentam uma matriz micrítica de cor castanha escura a clara. Em meio a esta matriz, observa-se a presença de quartzo e plagioclásio anédrico e subédrico de granulação areia fina (FIGURA 47i). Em algumas amostras, o quartzo apresenta-se associado a um conteúdo de cor castanha escura a alaranjada, provavelmente matéria orgânica (FIGURA 47m). Também há presença de quartzo em lentes de material claro (FIGURA 47h).

A maioria das amostras da camada intermediária apresenta conteúdo fóssil mais conservado e em quantidade quando comparada a outras camadas anteriormente descritas. Este conteúdo frequentemente se encontra na matriz silte (FIGURA 47a, 47d, 47e, 47g). Também há ocorrência de níveis de material opaco e castanho claro, paralelos e subverticais ao acamamento da rocha (FIGURA 47b e 47f).



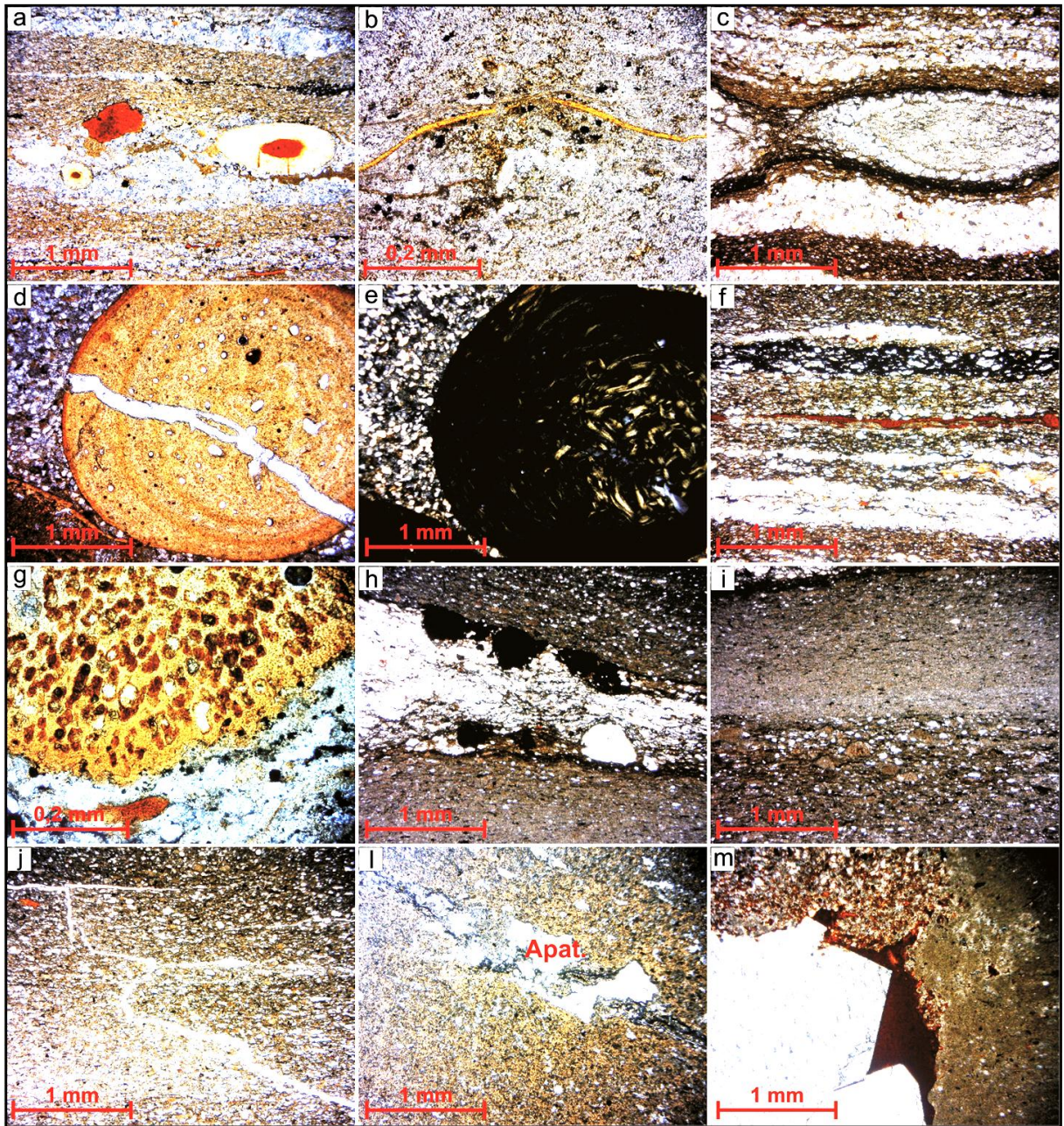


FIGURA 47 – MICROGRAFIAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

Amostra 20: material fóssil na matriz silte. Amostra 21: (b) material fóssil (alaranjado). Amostra 22: (c) nódulos de sílica. (d) material fóssil conservado. (e) material fóssil conservado (luz polarizada). (f) níveis de material opaco e castanho (matéria orgânica). (g) material fóssil conservado. Amostra 23: (h) quartzo anguloso em meio à lente de granulação silte. (i) matriz carbonática com quartzo e plagioclásio dispersos. Amostra 24: (j) microfratura paralela, vertical e subvertical à estratificação primária da rocha. Amostra 29: (l) fluorapatita. Amostra 43: (m) quartzo anguloso em meio a material castanho (matéria orgânica).

O nódulo de carbonato amostrado em meio a camada de siltito apresenta cor castanha clara com presença de material opaco e cristais de fluorapatita (FIGURA 47l).

Os nódulos de sílica, em microscópio petrográfico, apresentam um material opaco no seu entorno, como mostra a microfotografia da FIGURA 47c.

Em algumas amostras da camada intermediária, é possível observar a presença de microfraturas horizontais, verticais e subverticais (FIGURA 47j).

Análises composicionais por MEV/EDS foram realizadas na amostra 22, com a finalidade de caracterizar estruturas fósseis comumente encontradas em amostras do topo da camada intermediária (FIGURA 48). A partir do mapeamento realizado, observa-se a presença de diversos elementos químicos, tais como carbono, oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, ferro e molibdênio. Na região onde está localizado o fóssil, há maior concentração dos elementos fósforo e cálcio. Na mesma amostra, é possível observar presença de pirita pela sua morfologia cúbica (FIGURA 48b e 48c).



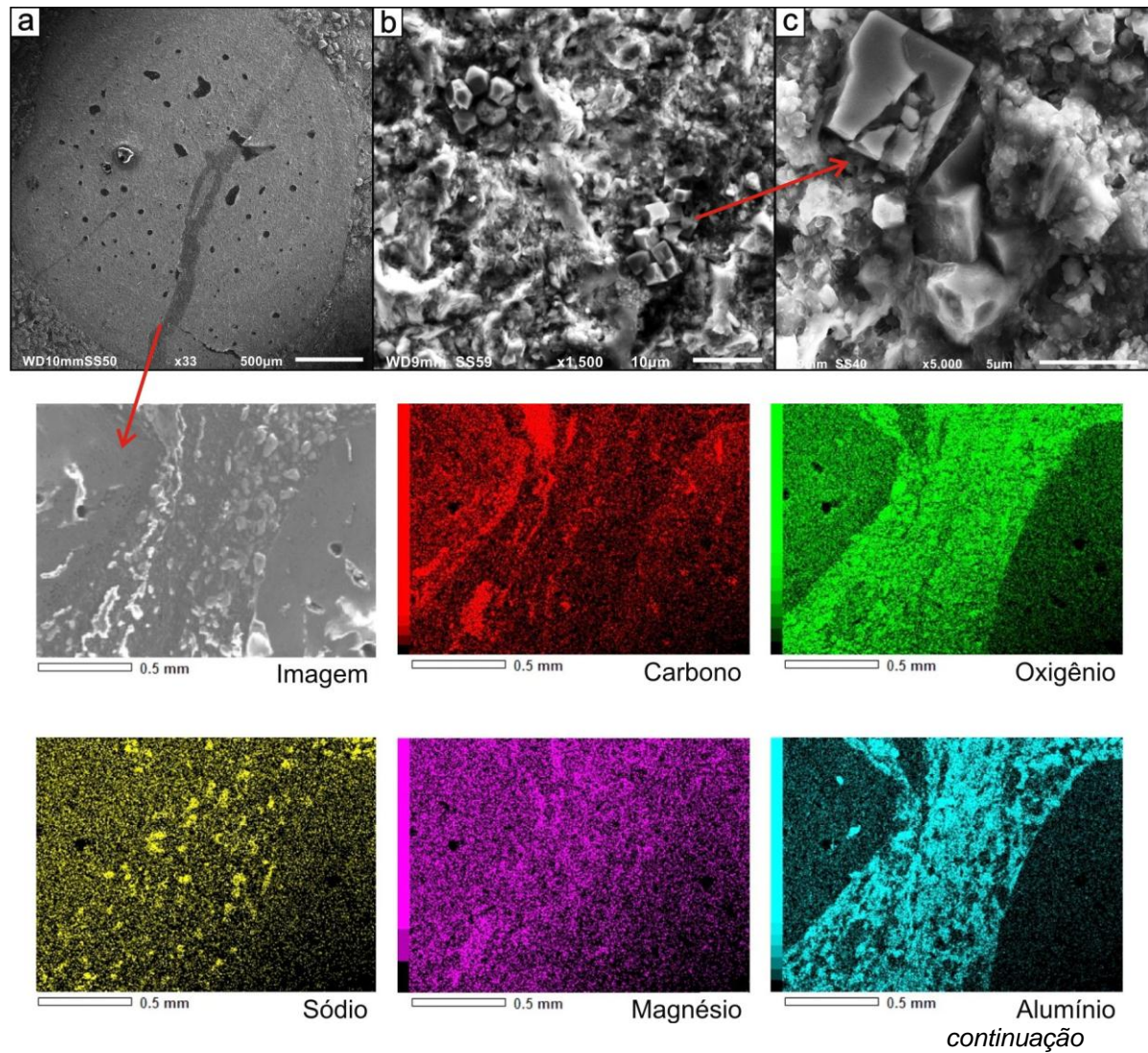


FIGURA 48 – MEV/EDS AMOSTRA 22 – CAMADA INTERMEDIÁRIA

a) material fóssil analisado. (b) e (c) morfologia cúbica da pirita. Fotomicrografias apresentando um mapeamento dos principais elementos químicos encontrados.

continuação

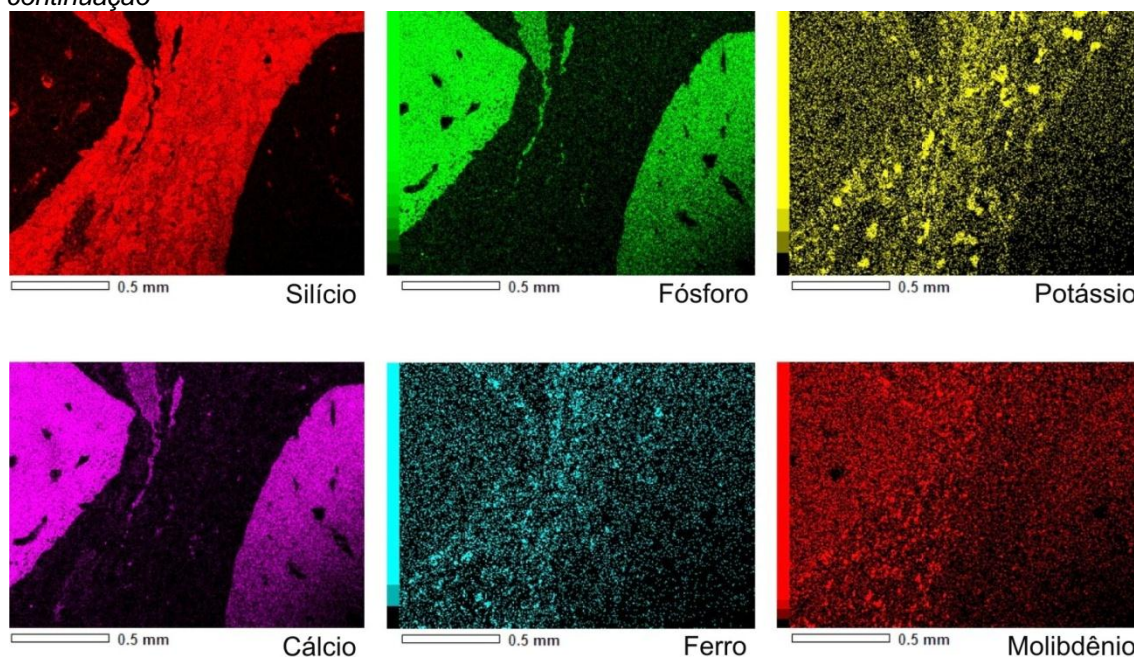


FIGURA 48 – MEV/EDS AMOSTRA 22 – CAMADA INTERMEDIÁRIA

Fotomicrografias apresentando um mapeamento dos principais elementos químicos encontrados.

O resultado da análise química por FRX nas lentes de carbonato mostra a predominância de cálcio, magnésio e sílica, sendo que na primeira lente carbonática os valores de cálcio foram de 25,7% e de magnésio 15,9%. Na segunda lente foram medidos teores de 26,2% e 13,6% para cálcio e magnésio, respectivamente. A perda ao fogo elevada, 38,7% na primeira lente e 37,7% na segunda lente, é consequente da presença de carbonatos (FIGURA 49).

Na camada correspondente ao siltito, a sílica apresenta predominância, com valores entre 58,2% a 66,7%. Comparando os teores de perda ao fogo ao longo do perfil, observa-se que as amostras de siltito apresentam um decréscimo, chegando a valores de 6,6% (FIGURA 49d).

O carbonato coletado em meio à camada de siltito apresenta um elevado teor de flúor (~2%) e fósforo (~23%) quando comparado a outras amostras (FIGURA 49c).

A análise mineralógica, realizada pela técnica de DRX, identifica como minerais predominantes das lentes carbonáticas a dolomita, quartzo, plagioclásio (albita) e provável calcita. Em algumas amostras de marga é possível detectar a provável presença do grupo das zeólitas (analcima) (FIGURA 49).

Comparando a análise petrográfica e a análise química com os difratogramas da amostra 29, é possível confirmar a presença do mineral fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ), com reflexão principal em  $2,8\text{\AA}$  ( $\sim 32^\circ 2\theta$ ) (FIGURA 49c).

As amostras de siltito apresentam predominância dos minerais de quartzo, plagioclásio (albita), argilominerais e provável presença de pirita. Os argilominerais presentes nestas amostras compõem-se da illita, com provável presença de cloritas e esmectitas (FIGURA 49d).



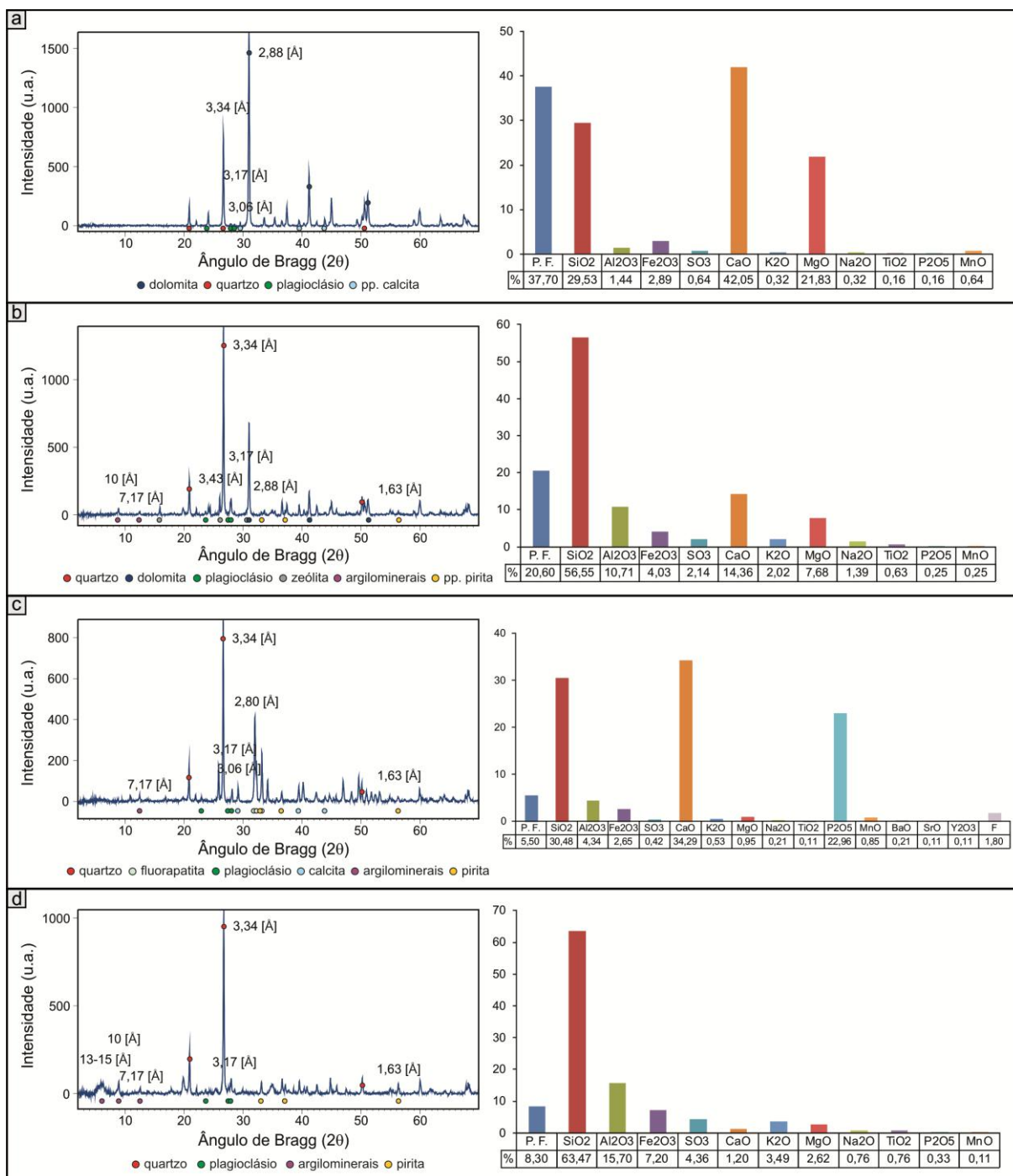


FIGURA 49 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA  
a) Amostra 21 – 2º lente de carbonato. b) Amostra 22 – margá. c) Amostra 29 – carbonato (fluorapatita). d) Amostra 31 – siltito.

A análise térmica por ATG/ATD em atmosfera isenta de oxigênio, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min (30°C a 1000°C), apresenta para as lentes de carbonato um comportamento em que é possível observar a dissociação da dolomita em aproximadamente 800°C (FIGURA 50a). As amostras referentes à margas dolomíticas apresentam uma perda de massa acentuada entre 400 e 750 °C (~ 10%) (FIGURA 50b).

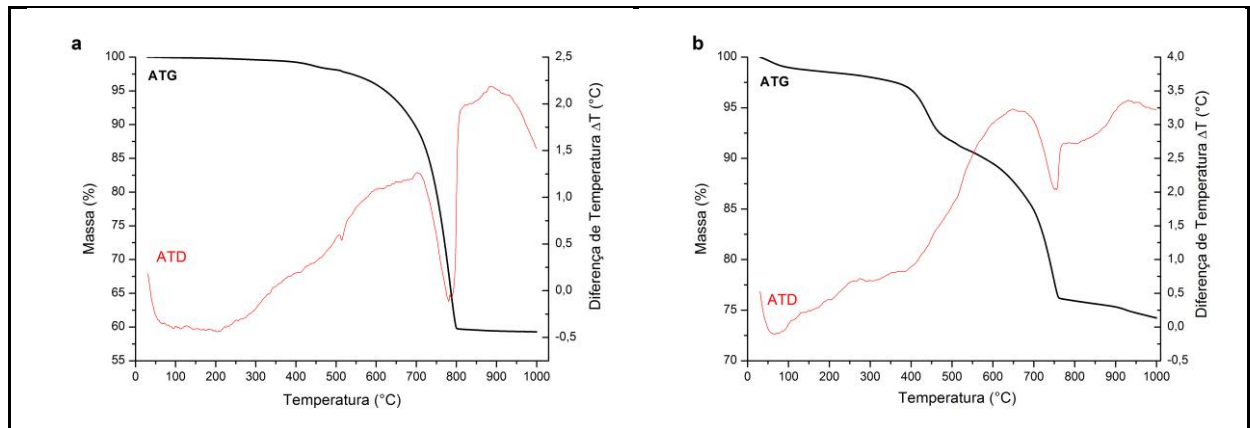


FIGURA 50 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA  
a) amostra 19 – primeira lente de dolomito. B) amostra 20 – marga dolomítica.

Na caracterização quanto à microporosidade, a amostra 22 da camada intermediária apresenta um valor de 4,79 % de microporosidade, sendo considerados 3,64 % microporosidade fechada e 1,20 % de microporosidade aberta. Nesta mesma amostra, devido à estrutura e à elevada densidade, é possível identificar a presença de material fóssil, além da provável presença de minerais de pirita (FIGURA 51).

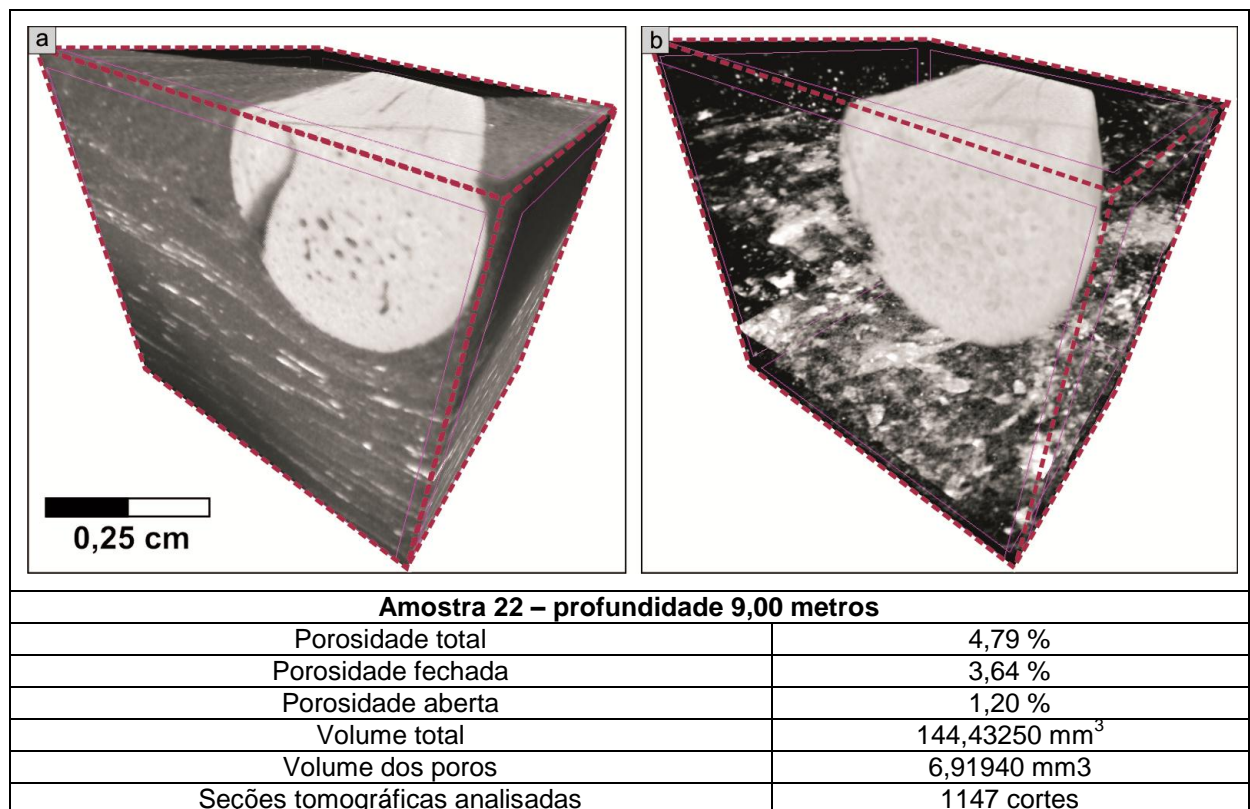


FIGURA 51 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 22 – CAMADA INTERMEDIÁRIA  
(a) porosidade representada pelo opaco. (b) materiais densos (pirita e material fóssil) representados pela cor branca.

## 6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RETORTADO

A caracterização do material retornado foi realizada através dos seguintes parâmetros: i) descrição macro, meso e microscópica; ii) composição química e mineralógica; iii) caracterização da microporosidade e identificação de minerais de maior densidade por microtomografia; iv) teor médio de óleo. A caracterização foi realizada em 31 amostras de material retornado, sendo 29 obtidas pelo simulador de bancada BSTU e duas obtidas pelo próprio processo PETROSIX, em pilhas de armazenamento.

As amostras pirolisadas pelo BSTU na camada superior compreendem um total de 16 amostras de material retornado, sendo 15 referentes ao folhelho pirobetuminoso e uma do carbonato estrutura *cone in cone*. Na camada inferior, totalizam-se 7 amostras de folhelho pirobetuminoso. A camada intermediária apresenta um total de 6 amostras de material retornado, sendo 2 das lentes de carbonatos e 4 das margas dolomíticas (TABELA 2).

### 6.1 CAMADA SUPERIOR

O material retornado referente à camada superior de folhelho pirobetuminoso apresenta uma coloração cinza escura e granulometria na fração silte/argila. Além das microfraturas geradas pelo processo térmico, as amostras do material retornado possuem elevada concentração de material “coqueificado” (FIGURA 52).

Quando comparadas macroscopicamente, as amostras apresentam-se homogêneas, com algumas amostras apresentando cristais de calcita formando laminações perpendiculares ao acamamento da rocha (FIGURA 52b).

Na base da camada superior, as amostras do material retornado apresentaram lentes paralelas ao acamamento com elevada porosidade. Nestas lentes é possível observar uma concentração de óleo/coque (FIGURA 52d).

Outra observação é a presença pontual de cristais de pirita em algumas amostras (FIGURA 52c).



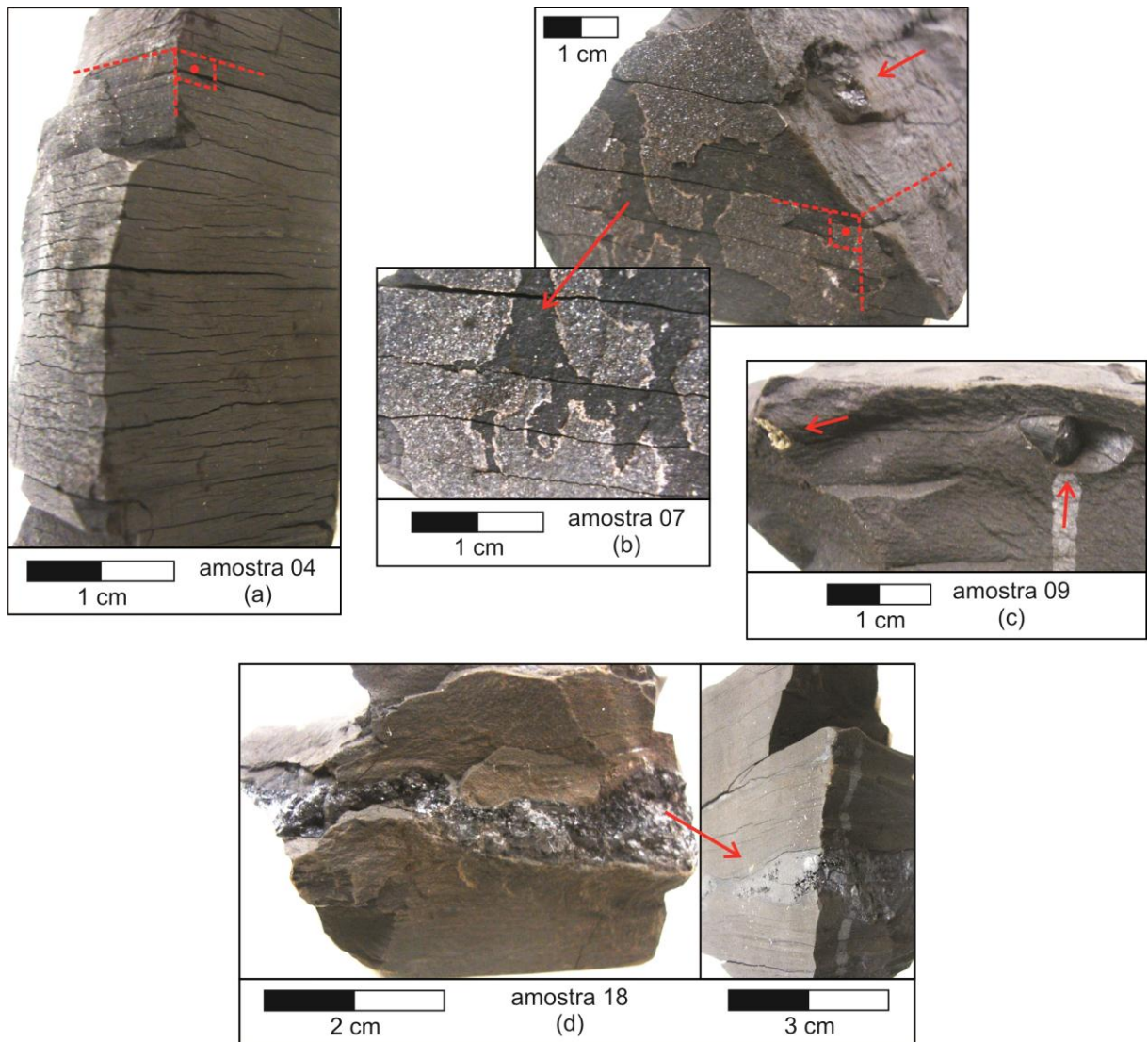


FIGURA 52 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Amostra 4: (a) fissilidade comum do material retornado. Amostra 7: (b) níveis claros paralelos ao acamamento de calcita e presença de material coqueado. Amostra 9: (c) material coqueado e concentração de pirita. Amostra 18: (d) nível poroso preenchido com óleo/coque.

Em uma análise mais detalhada, as amostras de material retornado apresentam cristais de calcita formando níveis concordantes ao acamamento da rocha (FIGURA 53a). Em alguns casos, esses cristais estão associados com material preenchido com coque (FIGURA 53c). Outras vezes, observa-se a presença de cristais de quartzo em meio a material betuminoso (FIGURA 53f).

Na maioria das amostras de material retornado da camada superior, nota-se a presença de estruturas circulares e/ou formando lâminas paralelas ao acamamento da rocha, preenchidas com material “coqueificado” (FIGURA 53b).

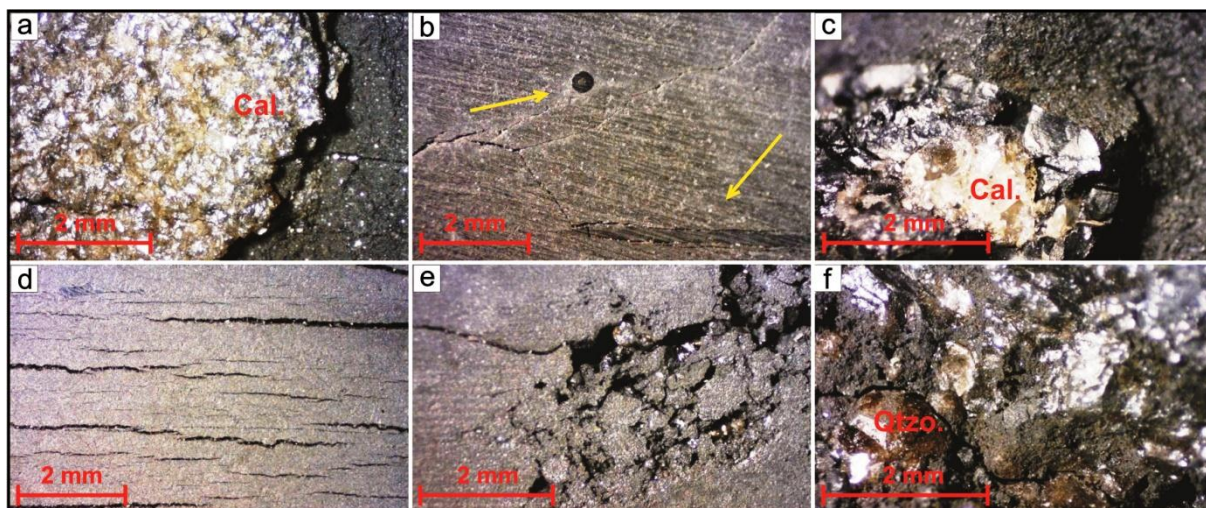


FIGURA 53 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS OBSERVADO EM LUPA

Amostra 15: (a) calcita concordante à estratificação primária. Amostra 9: (b) estrutura circular e lâminas paralelas ao acamamento. (c) cristal de calcita com material orgânico. Amostra 4: (d) detalhe das microfraturas geradas pelo processo térmico. Amostra 18: (e) nível de porosidade. (f) quartzo com material orgânico.

Em microscópico petrográfico, as amostras de material retornado da camada superior apresentam coloração castanha escura a preta, com níveis milimétricos intercalados de silte e argila. Nos níveis de granulação silte é possível observar a presença do quartzo e feldspatos (FIGURA 54).

Em algumas amostras ocorre a presença de estruturas coqueadas tanto paralelas ao acamamento (FIGURA 54a, 54g e 54i) quanto em estrutura circular (FIGURA 54f e 54h). Essas estruturas estão, em sua maioria, “craqueadas”, sendo uma opção de caminho para escape de fluidos gerados durante o processo térmico de beneficiamento.

As microfraturas encontradas na matriz da rocha encontram-se tanto paralelas quanto perpendiculares ao acamamento (FIGURA 54b, 54d e 54e), sendo que os caminhos preferenciais de geração destas microfraturas estão localizados em contato abrupto da matriz silte/argila, região esta mais susceptível a ruptura (FIGURA 54d e 54e). Em diversas amostras, é comum observar que ocorre primeiramente a geração da microfraturas micromilimétricas ( $< 0,5\text{mm}$ ), para depois ocorrer a geração de microfraturas mais espessas ( $> 0,5\text{mm}$ ) (FIGURA 54b).



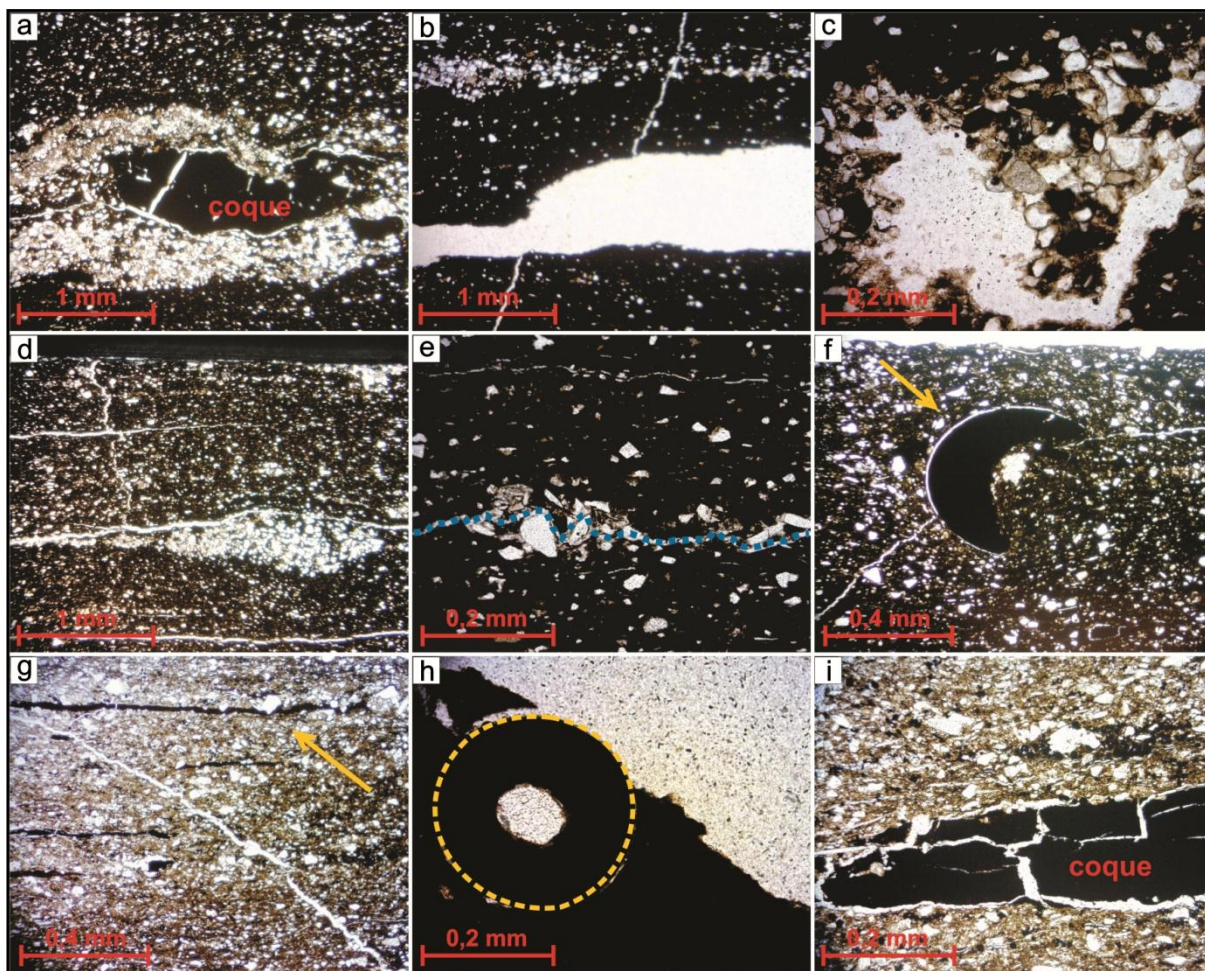


FIGURA 54 – MICROGRAFIAS DE MATERIAL RETORTADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Amostra 16: (a) estrutura com presença de coque. (b): microfraturas geradas pelo processo térmico. (c) porosidade gerada pelo processo. Amostra 14: (d) caminho preferencial das microfraturas geradas, tanto paralelas quanto perpendiculares ao acamamento. (e) caminho preferencial de geração de microfraturas (azul). Amostra 9: (f) estrutura circular preenchida com coque. (g) estrutura paralela ao acamamento preenchida com coque. (h) estrutura circular preenchida com coque. (i) estrutura com presença de coque.

A amostra de carbonato *cone in cone* retortada apresenta uma concentração de coque em sua estrutura (FIGURA 55). Na amostra é possível observar a presença de material fóssil, como indicada na amostra macroscópica na FIGURA 55c. Há presença de cristais de calcita em meio a uma matéria orgânica “coqueada” (FIGURA 55e). Também ocorre a presença de cristais de pirita concentrados em meio à matriz argilosa (FIGURA 55f).

Analisando as microfraturas presentes na amostra, observa-se que elas ocorrem tanto paralelas quanto verticais ou subverticais ao acamamento (FIGURA 55g e 55i). O material de preenchimento destas microfraturas é dolomítico, sendo a matriz com maior presença de calcitas (FIGURA 55g).



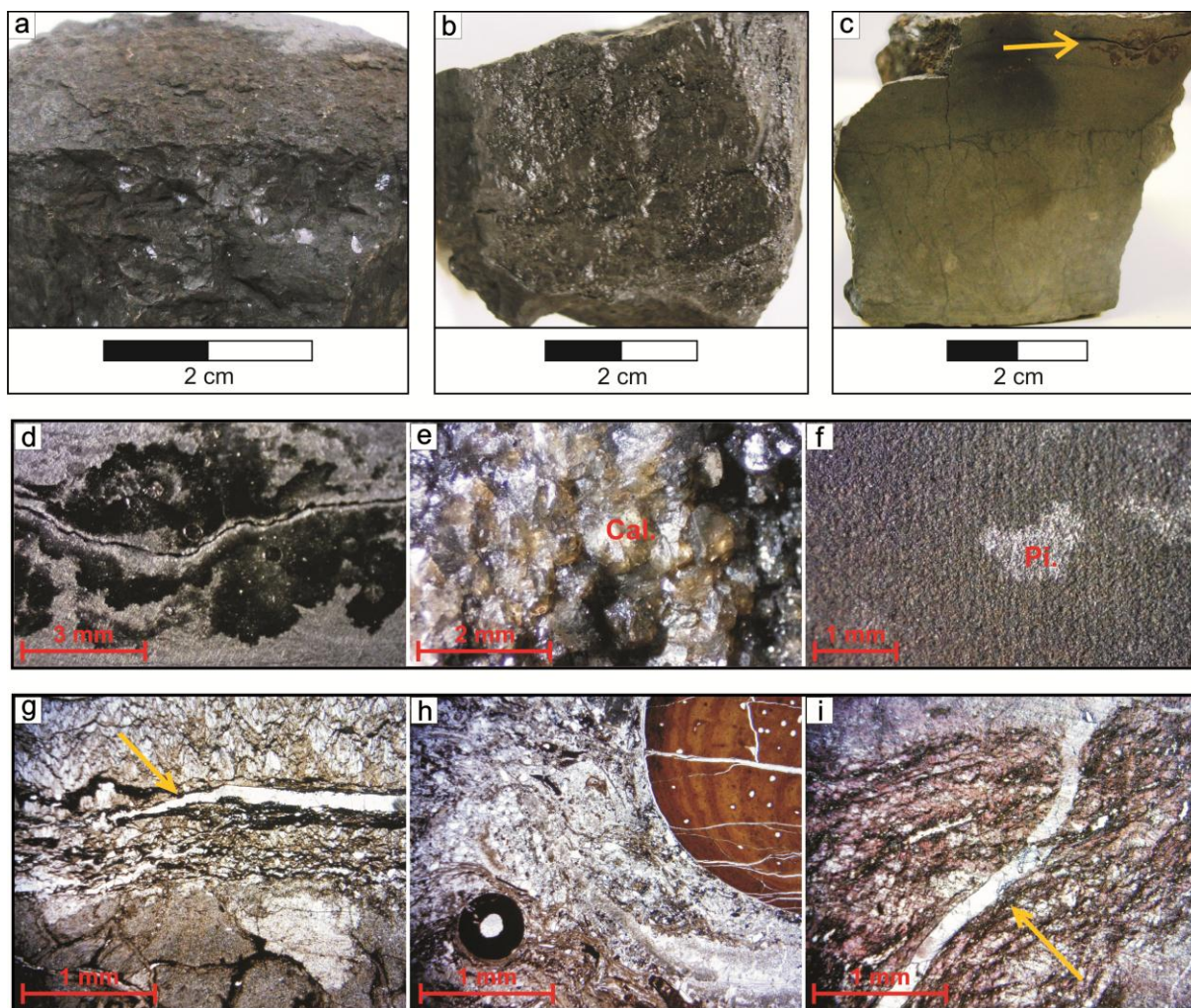


FIGURA 55 – ESTRUTURA DO CARBONATO *CONE IN CONE* RETORTADA DA CAMADA SUPERIOR.

MACROSCÓPICA: (a) e (b) amostra retortada. (c) limite *cone in cone* e matriz argilosa retortada, com matéria orgânica indicada. LUPA: (d) conteúdo fóssil e microfratura paralela ao acamamento. (e) cristais de calcita e material orgânico coqueado. (f) cristais de pirita concentrados. MICROSCÓPICO: (g) limite *cone in cone* e matriz argilosa com fratura paralela ao acamamento. (h) material fóssil. (i) microfratura preenchida com dolomita, calcita (rosa) e dolomita (branca).

A composição química das amostras de material retortado da camada superior apresenta um predomínio de sílica, alumínio e ferro, com variação de 53,8 a 64,9 % de sílica, 11,7 % a 14,8 % de alumínio e 8,4 a 14 % de ferro. A FIGURA 56 apresenta a composição química no perfil litológico. Outra observação é na amostra 10, que apresenta um valor de 12,4 % de cálcio, valor este relacionado com a proximidade da amostra de carbonato estrutura *cone in cone* (FIGURA 57a e 57b).

A perda ao fogo varia entre 9,10 a 18,10 %, sendo os valores mais elevados concentrados no material retortado do topo da camada superior. A amostra de carbonato *cone in cone* apresenta uma porcentagem de perda ao fogo de 33,10 %, devido à presença da calcita (FIGURA 57).

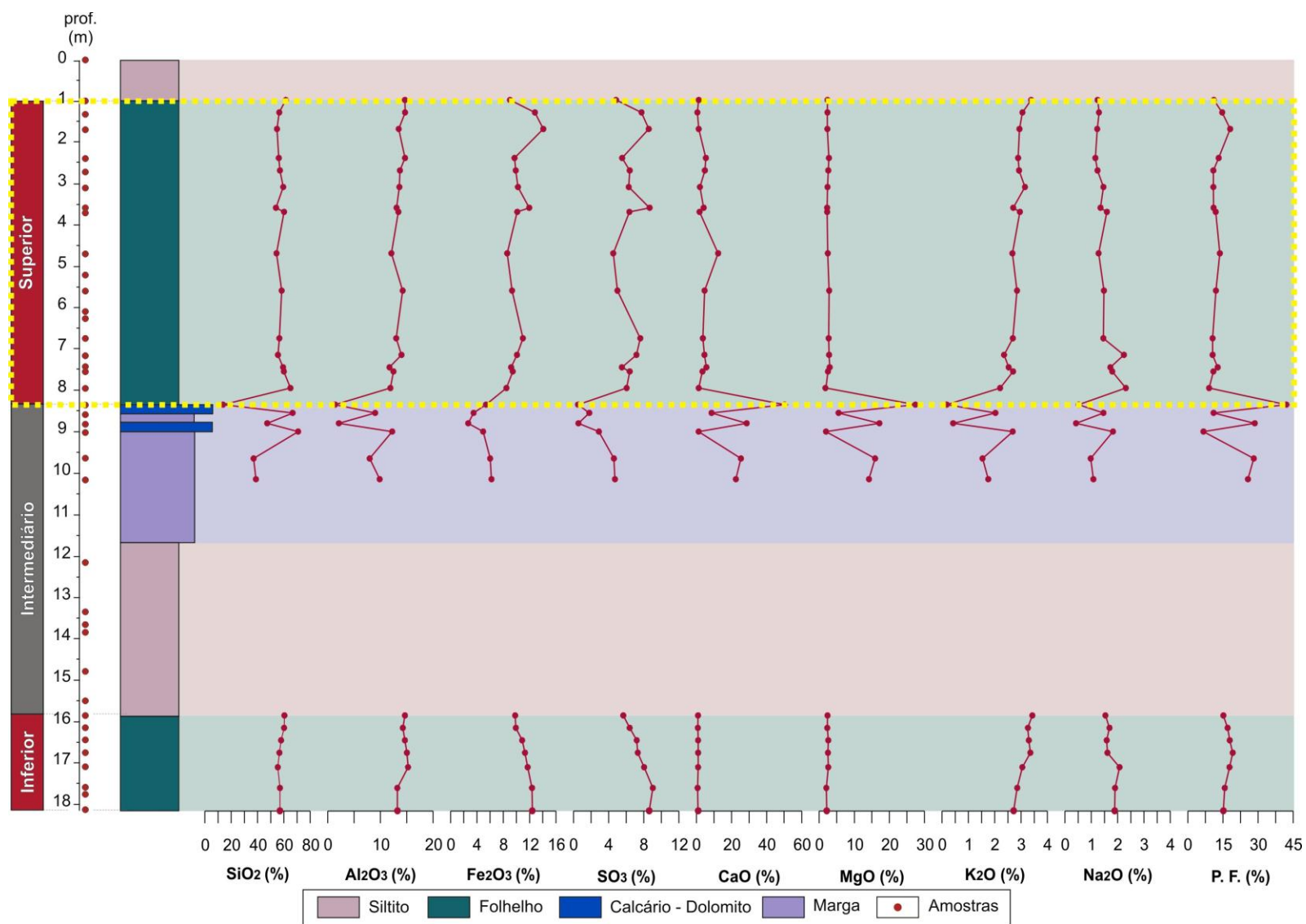


FIGURA 56 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO DO MATERIAL RETORTADO COM DESTAQUE PARA A CAMADA SUPERIOR

Na análise mineralógica, o material retornado da camada superior apresenta predominância dos minerais quartzo e plagioclásio (albita). Nas amostras da base da camada superior, ocorrem reflexões de pirita e zeólitas (analcima), com provável presença de calcita e dolomita (FIGURA 57).

Os argilominerais, em sua maioria, apresentam picos concentrados próximos à reflexão de 10Å. A concentração das amostras nesta reflexão ocorre devido ao processo de aquecimento que o material sofre, fazendo com que ocorra a perda de água intercalada entre camada 2:1 dos argilominerais expansíveis, sendo que em algumas amostras ocorre a presença de caolinita (reflexão principal em 7,17 Å) (FIGURA 57c).

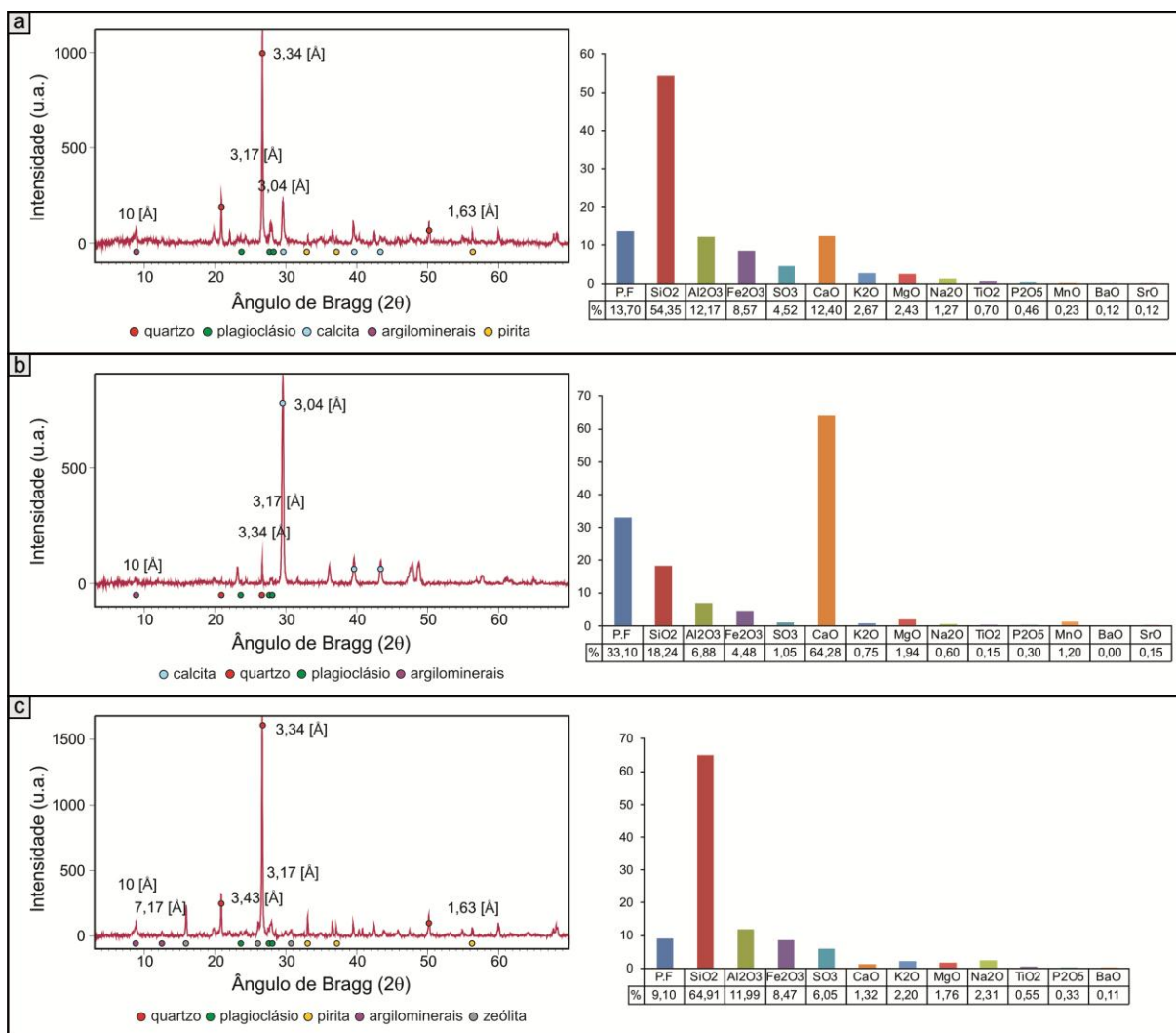


FIGURA 57 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORNADO DA CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELOS PIROBETUMINOSOS

a) Amostra 10 – folhelho pirobetuminoso retornado. b) Amostra 11 – carbonato cone in cone retornado. c) Amostra 18 – folhelho pirobetuminoso retornado.



Com relação à microporosidade, o material retortado da amostra 18 apresenta um valor de 16,32 %, sendo que 15,82 % são considerados porosidade aberta, ou seja, com conectividade, e 0,59 % de porosidade fechada, sem conectividade (FIGURA 58). O valor de porosidade aberta elevado está relacionado com o processo de beneficiamento, pois o mesmo gera porosidade para escape de fluidos.

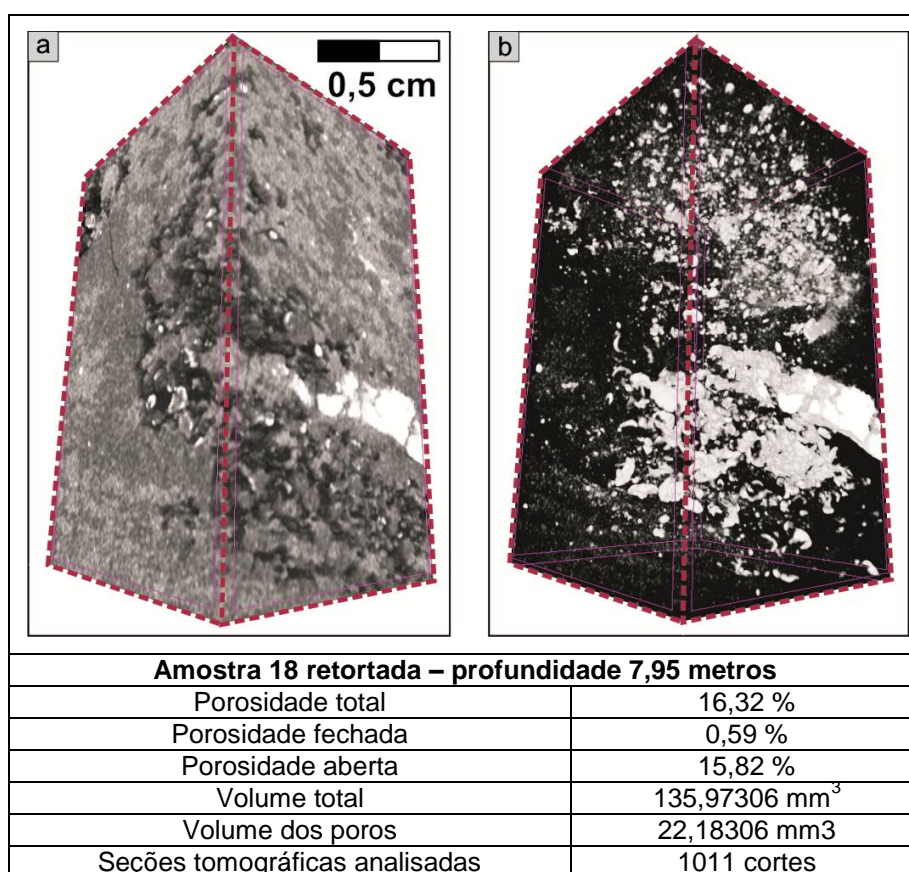


FIGURA 58 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 18 DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA SUPERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS  
(a) porosidade representada pelo opaco. (b) minerais densos (pirita) representados pela cor branca.

## 6.2 CAMADA INFERIOR

As amostras de material retortado da camada inferior apresentam macroscopicamente coloração cinza escuro a preta e granulometria de silte/argila. Na FIGURA 59 é possível observar que as amostras relativas a esta camada

apresentam elevada fissilidade, ocasionada pelo plano preferencial de escape dos fluidos no processo de retortagem.

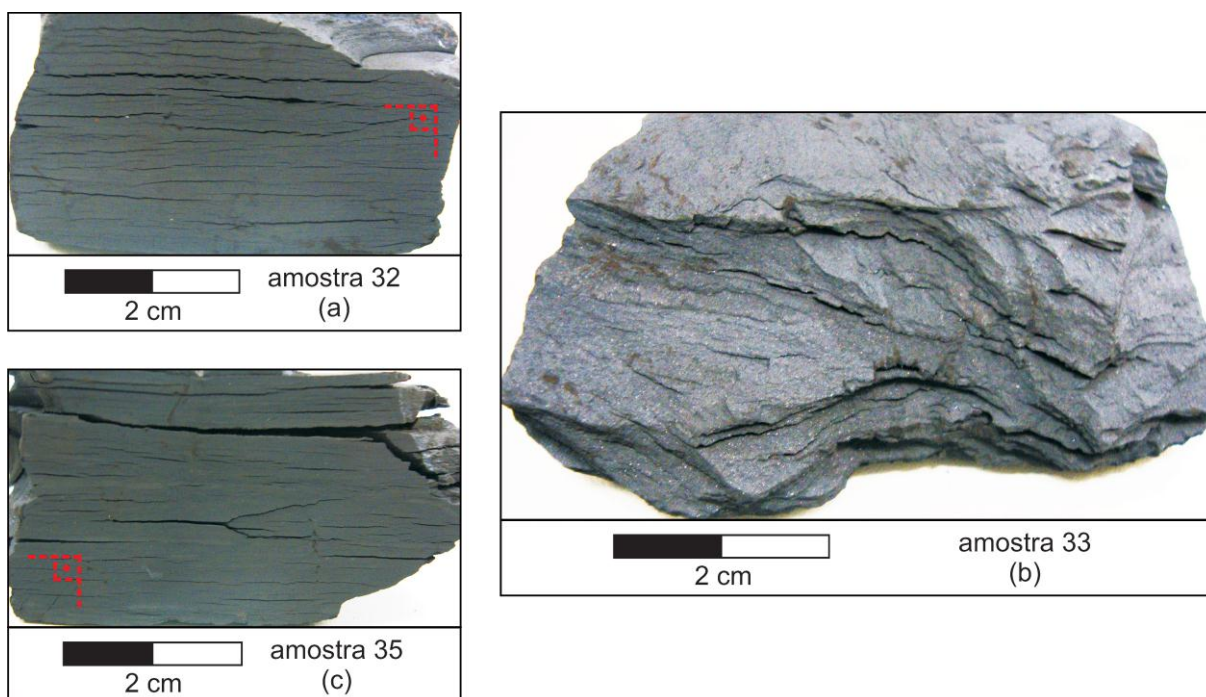


FIGURA 59 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Amostra 32: (a) estrutura paralela ao acamamento. Amostra 33: (b) material retortado com elevada fissilidade. Amostra 35: (c) estruturas paralelas e subverticais ao acamamento.

Em uma análise mais detalhada, as amostras de material retortado apresentam estruturas preferenciais para escape de fluidos que foram gerados a partir da decomposição da matéria orgânica. Estas estruturas apresentam-se tanto paralelas quanto subverticais ao acamamento da rocha (FIGURA 60). Em presença de lâminas lenticulares de material com granulação silte, observa-se que a geração das microfraturas contorna estas estruturas (FIGURA 60c).

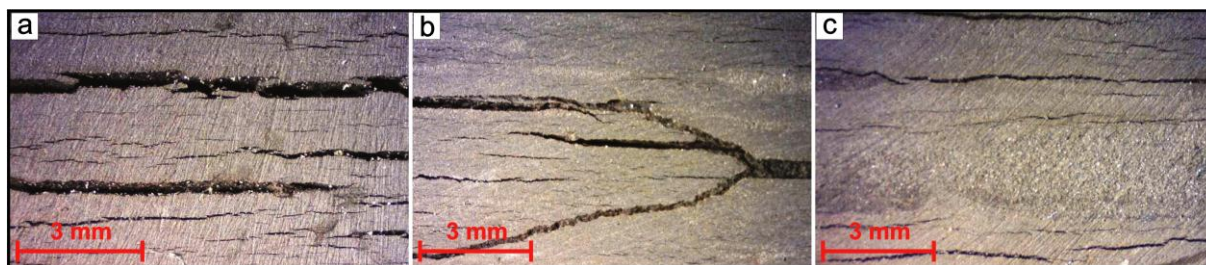


FIGURA 60 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS OBSERVADO EM LUPA

Amostra 32: (a) microfraturas paralelas ao acamamento da rocha. Amostra 35: (b) microfraturas paralelas e subverticais ao acamamento da rocha. Amostra 39: (c) microfratura contornando lentes de granulação silte.

Em microscópico, as microfraturas caracterizadas como paralelas, perpendiculares, e em alguns casos subverticais ao acamamento da rocha apresentam um caminho preferencial para sua geração; comumente localizadas na matriz argilosa contornando os grãos de quartzo de maior granulometria (FIGURA 61c).

Outra característica do material retortado da camada inferior é a presença de intercalações silte/argila milimetricamente paralelas ao acamamento. Muitas vezes, o material de granulação silte forma lentes, ocasionando, como descrito anteriormente, o contorno preferencial de microfraturas geradas pelo processo térmico (FIGURA 61).

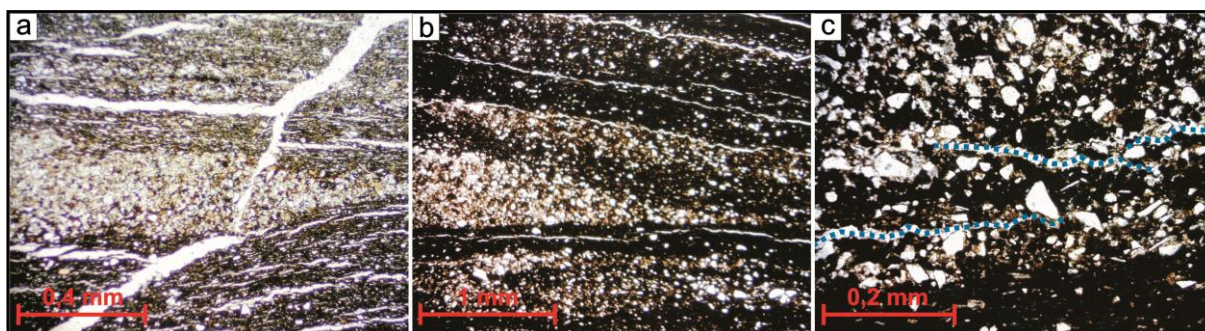


FIGURA 61 – MICROGRAFIAS DE MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

Amostra 35: (a) microfraturas paralelas e subverticais ao acamamento da rocha, presença de lentes com granulação silte. Amostra 39: (b) microfraturas paralelas ao acamamento da rocha, presença de lentes com granulação silte. (c) microfratura (azul) contornando lentes de granulação silte.

A análise química do material retortado da camada inferior apresenta uma homogeneidade ao longo de todo o perfil litológico estudado, sendo o silício, alumínio e ferro os elementos mais abundantes. A sílica variando de 55,4 % a 60,4 %; o óxido de alumínio com variação de 13,2 a 15,2 %; e o óxido de ferro com aumento na base da camada e variação entre 9,8 a 12,4 %. As amostras também apresentam teores de  $\text{SO}_3$  com maior porcentagem na base da camada, chegando a valores máximos de aproximadamente 9 %. Outros elementos presentes em menor porcentagem foram o cálcio, potássio, magnésio e sódio (FIGURA 62). Na FIGURA 63 é possível observar a amostra 35, que representa um padrão das amostras do material retortado da camada inferior.



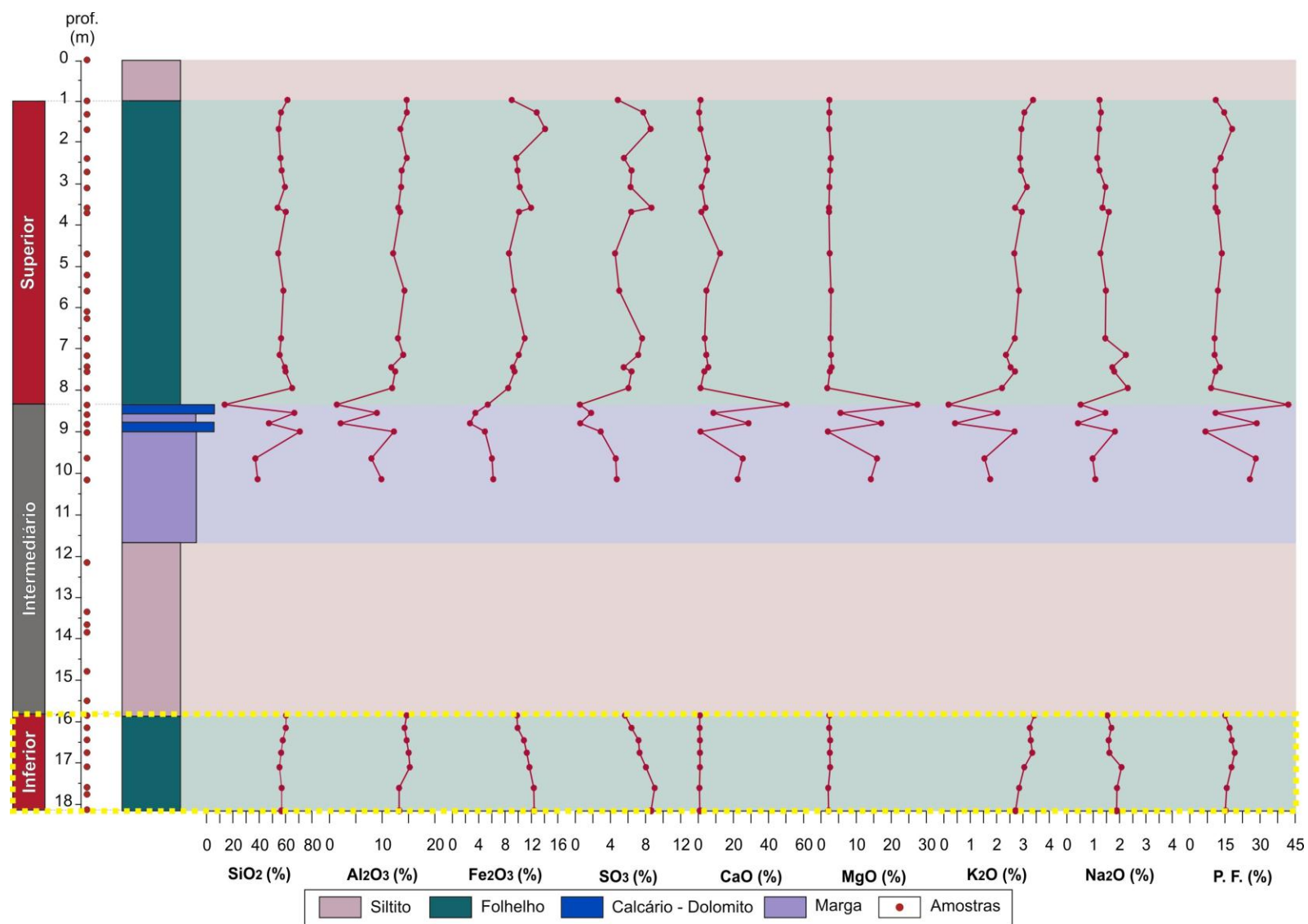


FIGURA 62 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO DO MATERIAL RETORTADO COM DESTAQUE PARA A CAMADA INFERIOR

Com relação à análise mineralógica, as amostras estudadas apresentam uma composição mineralógica homogênea, ao longo do perfil litológico, com predomínio dos minerais de quartzo, plagioclásio (albita) e pirita, com maior incidência deste último na base da camada (FIGURA 63). Os argilominerais presentes concentraram suas reflexões em 10 Å.

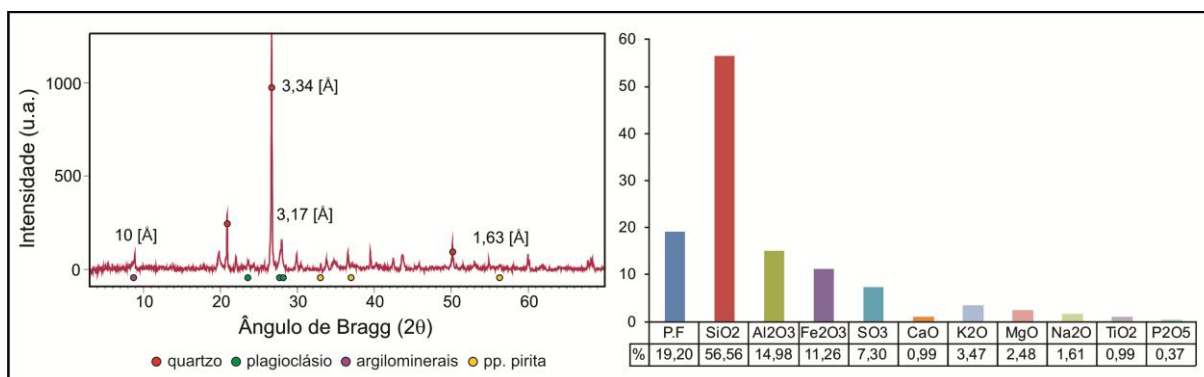


FIGURA 63 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

\*Amostra 35

Analisando a microporosidade ocasionada pelo processo de pirólise no material retornado da camada inferior, observa-se um resultado de 5,66 % para porosidade total, sendo 4,85 % de porosidade aberta e 0,85 % de porosidade fechada. A porosidade aberta é gerada pelo processo de beneficiamento pelo qual os folhelhos passam, gerando caminhos preferenciais para escape dos fluidos (FIGURA 64).

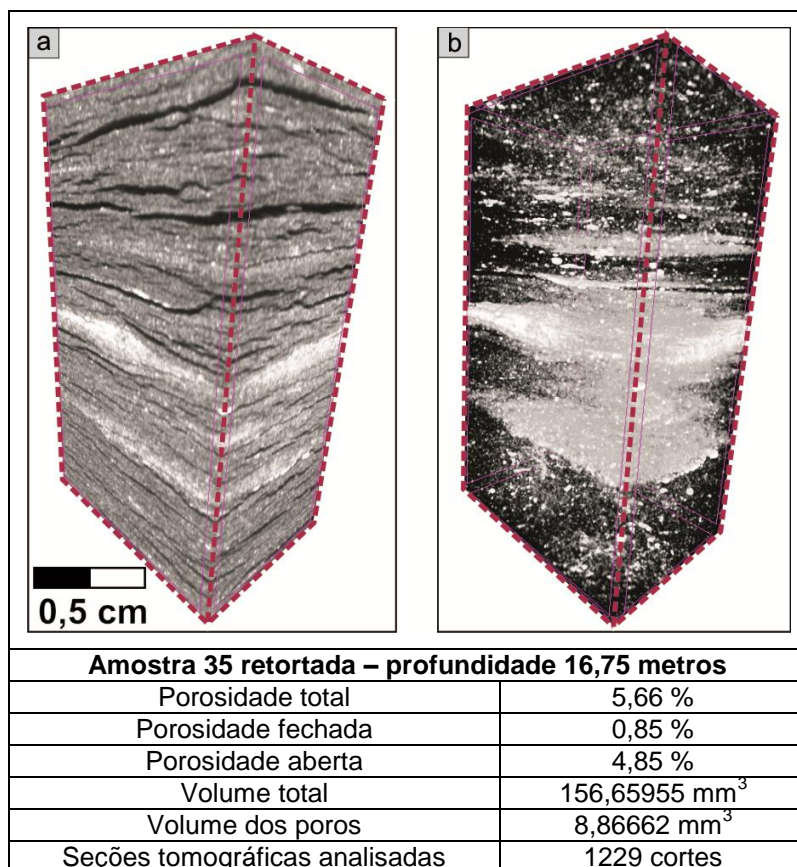


FIGURA 64 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 35 DO DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA INFERIOR DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS  
(a) porosidade representada pelo opaco. (b) minerais densos (pirita) representados pela cor branca.

A presença de níveis com material mais denso, em relação à matriz da rocha é comumente observada em imagens tridimensionais do material retortado. Esta elevada densidade está relacionada com a pirita presente na amostra analisada. Na mesma amostra, observa-se que os níveis preferenciais de porosidade, criados pelo processo térmico, são frequentemente paralelos ao acamamento da rocha (FIGURA 64).

### 6.3 CAMADA INTERMEDIÁRIA

As amostras de carbonatos e de margas dolomíticas retortadas apresentam uma coloração cinza escuro, com concentração de betume em suas bordas ou preenchendo poros preexistentes (FIGURA 65). Em geral, as amostras exibem baixa resistência mecânica e odor característico de gás sulfídrico impregnado (H<sub>2</sub>S).



Na caracterização macroscópica, as lentes carbonáticas não se apresentam totalmente retortadas, como pode ser observado na amostra 19 (FIGURA 65b).

Na maioria das amostras de material retortado da camada intermediária ocorre a presença de estruturas fósseis preservadas e preenchidas com material betuminoso (FIGURA 65a, 65b e 65c). Também é possível observar a presença de betume impregnado em nódulos de sílica, como na amostra 23 (FIGURA 65f).

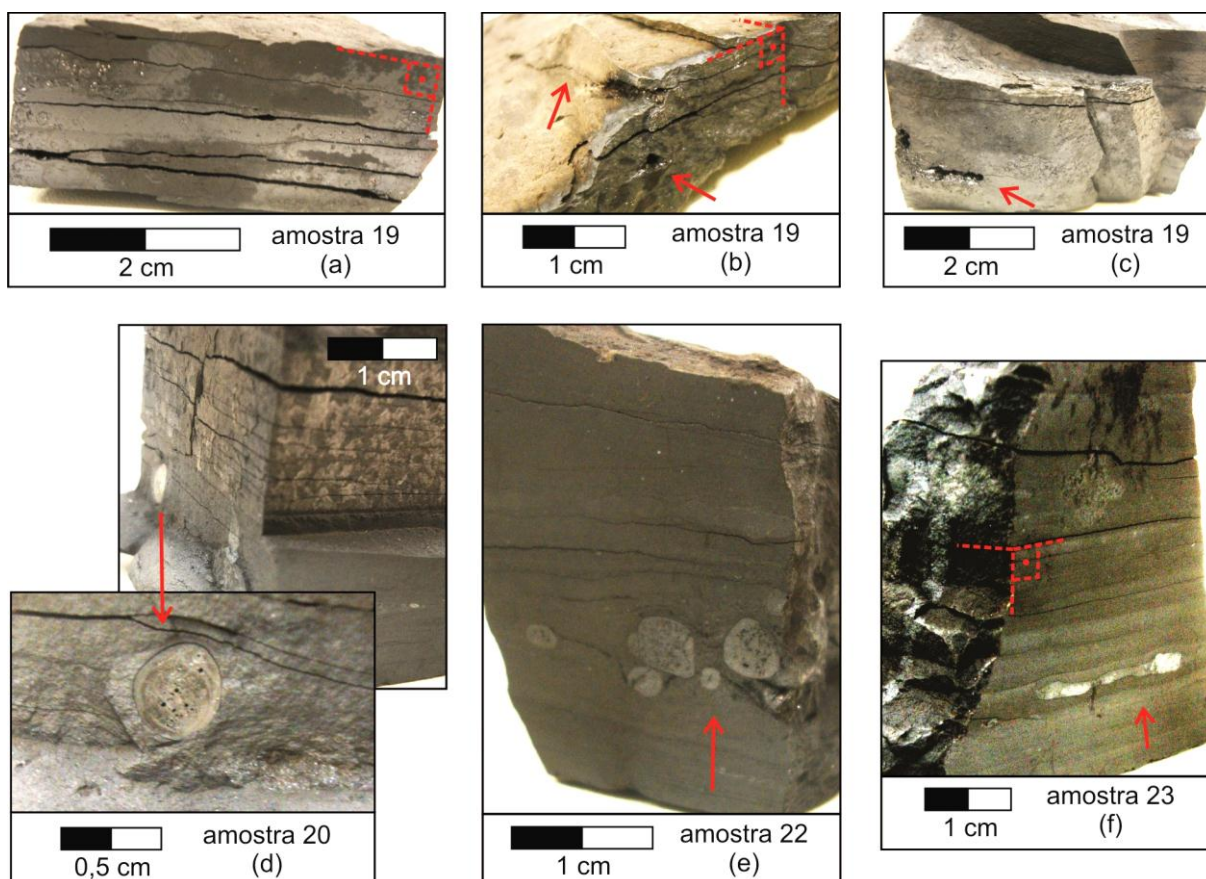


FIGURA 65 – MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

Amostra 19: (a) 1ª lente de carbonato retortada. (b) centro não retortado da 1ª lente de carbonato. (c) poro preenchido com betume da 1ª lente de carbonato. Amostra 20: (d) marga com material fóssil preservado. Amostra 22: (e) marga com concentração de material fóssil. Amostra 23: (f) marga com nível de sílex paralelo ao acamamento preservado

Em uma análise minuciosa, observa-se melhor o betume impregnado no material retortado (FIGURA 66a, 66d e 66e). Em lupa, é possível observar que este betume está associado a lentes de granulação silte na maioria das amostras (FIGURA 66f).

A presença de cristais de calcita perpendiculares ao acamamento é evidenciada na FIGURA 66b, além da microfratura vertical, subvertical e paralela ao acamamento na mesma amostra. Outra característica é a presença de concentrados

de pirita em algumas amostras de marga dolomítica retortada, como indicado na amostra 22 (FIGURA 66d).

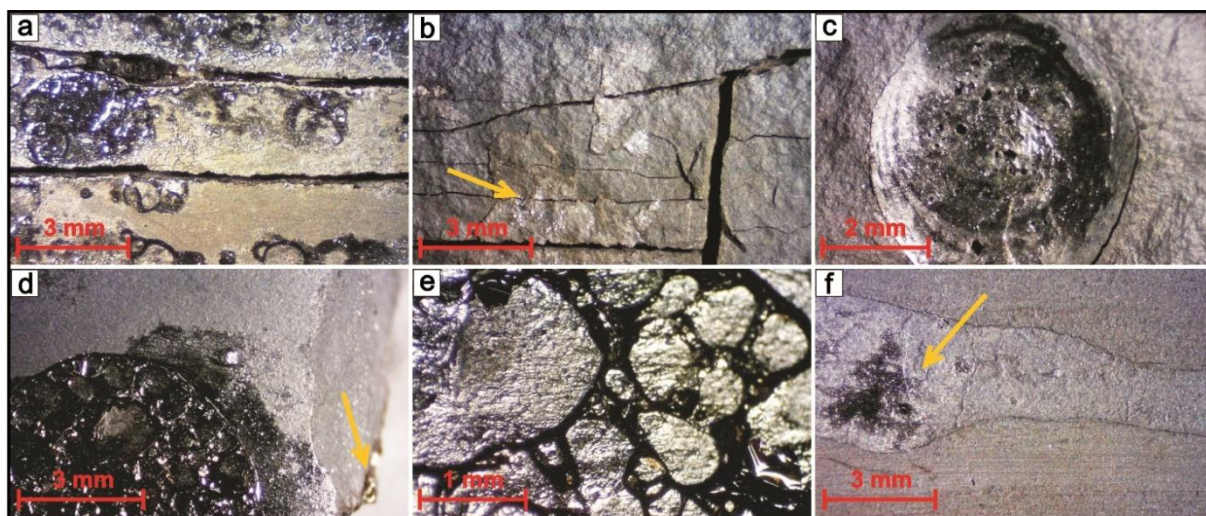


FIGURA 66 – MATERIAL RETORTADO OBSERVADO EM LUPA DA CAMADA INTERMEDIÁRIA  
Amostra 19: (a) microfraturas preenchidas com betume (opaco). Amostra 20: (b) cristais de calcita perpendiculares ao acamamento da rocha. (c) material fóssil preservado preenchido com coque. Amostra 22: (d) concentração de betume (opaco) e cristais de pirita (indicado). (e) betume (opaco). Amostra 23: (f) lente de granulação silte preenchida com concentrado de betume (indicado).

Em microscópio petrográfico, o material retortado da camada intermediária apresenta coloração castanha escura com granulação variando entre silte e argila. A presença de níveis intercalados de material de granulação silte e argila é bastante comum nestas amostras (FIGURA 67), além de microfraturas perpendiculares ao acamamento e preenchidas com coque (FIGURA 67i).

No material retortado referente à lente dolomítica, observa-se a presença de cristais de analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) preenchendo poros preexistentes da amostra (FIGURA 67a e 67b). Através da técnica de MEV/EDS, foi possível confirmar a presença deste mineral, pois sua composição química apresenta teores de sódio, alumínio e sílica, além de teores de magnésio e cálcio referentes à matriz dolomítica.

Outra característica do material retortado é a presença de material fóssil preservado, como na amostra 22 (FIGURA 67c).

Em algumas amostras, também se observa a presença de material opaco peloidal próximo à microfratura gerada pelo processo térmico. Esta estrutura é interpretada como provável pirita framboidal (FIGURA 67f).

Os nódulos de sílica observados em microscópio petrográfico mostram-se preservados com concentração de material opaco em seu contorno (FIGURA 67d e 67e).



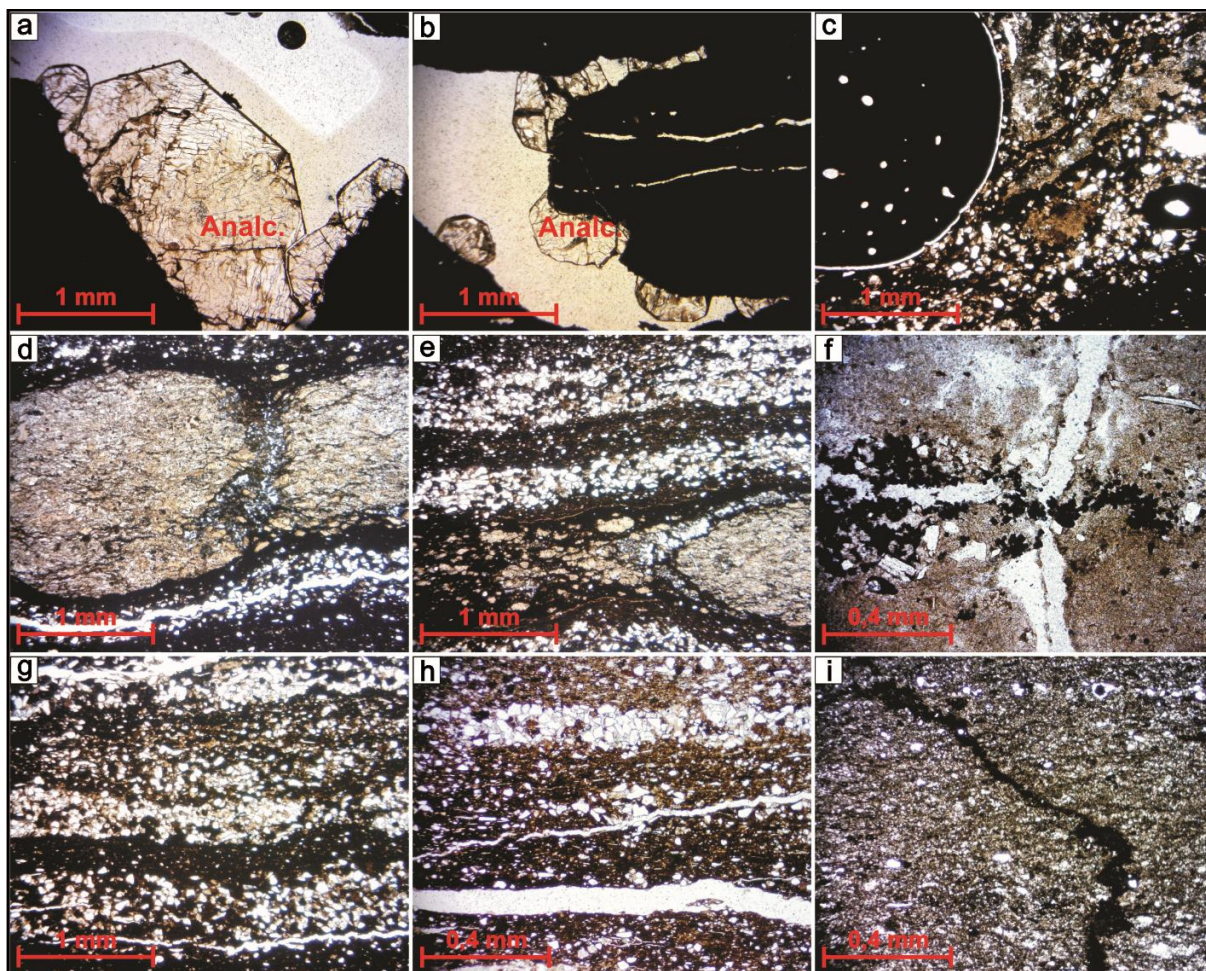


FIGURA 67 – MICROGRAFIAS DE AMOSTRAS RETORTADAS DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

Amostra 19: (a) cristal de analcima (zeólita). (b) cristal de analcima (zeólita) preenchendo porosidade. Amostra 22: (c) material fóssil preservado (opaco). (d) e (e) lentes de sílica com material opaco em seu contorno. Amostra 19: (f) material opaco peloidal próximo a microfratura. Amostra 22: (g) e (h) níveis intercalados silte/argila. (i) microfratura perpendicular ao acamamento da rocha preenchida com coque (opaco).

A composição química do material retornado da camada intermediária apresenta variação de elementos químicos. Na primeira lente de carbonato, observa-se a presença predominante de cálcio e magnésio com teores médios de 50 e 27 %, respectivamente (FIGURA 68a). A segunda lente de carbonato apresenta maior teor em  $\text{SiO}_2$  (47,2 %) em relação à primeira lente, e óxidos de cálcio e magnésio com teores médios de 28,7 e 17,1 %, respectivamente (FIGURA 68b). As margas apresentam um padrão com predominância de sílica, alumínio e ferro (FIGURA 68c).

A perda ao fogo apresenta o maior valor na amostra da primeira lente de carbonato, 42,1 %, e o menor valor na amostra 22 de marga, com 6,7 %. As outras amostras variam entre 11 a 28,6 %.

A caracterização mineralógica, realizada pela técnica de DRX, permite identificar a presença predominante de dolomita nas lentes carbonáticas (FIGURA 68a e 68b), além de quartzo e plagioclásio (albita). Nas amostras de margas, os principais minerais encontrados são quartzo, plagioclásio (albita) e argilominerais (ilita e provável presença de caolinita) (FIGURA 68c).

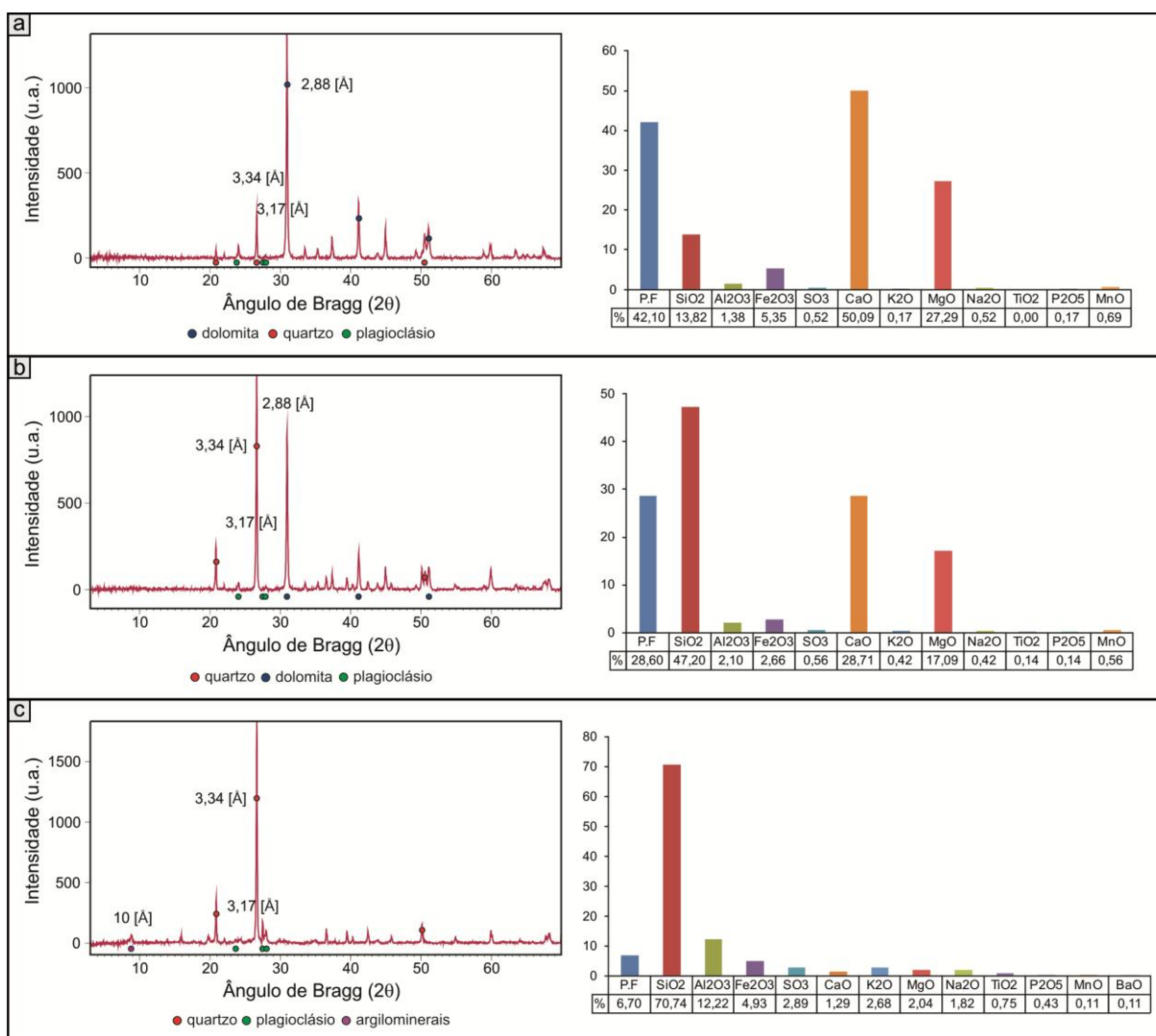


FIGURA 68 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO DA CAMADA INTERMEDIÁRIA

a) Amostra 19 – 1ª lente de carbonato retortada. b) Amostra 21 – 2ª lente de carbonato retortada. c) Amostra 22 – marga retortada.

A microporosidade, obtida através da técnica de  $\mu$ CT, indica que a amostra 22 do material retortado da camada intermediária apresenta microporosidade total de



1,59 %, sendo 1,19 % porosidade fechada e 0,39 % porosidade aberta. Em imagem tridimensional desta amostra, é possível observar a presença de um nível com material fóssil concentrado (FIGURA 69).

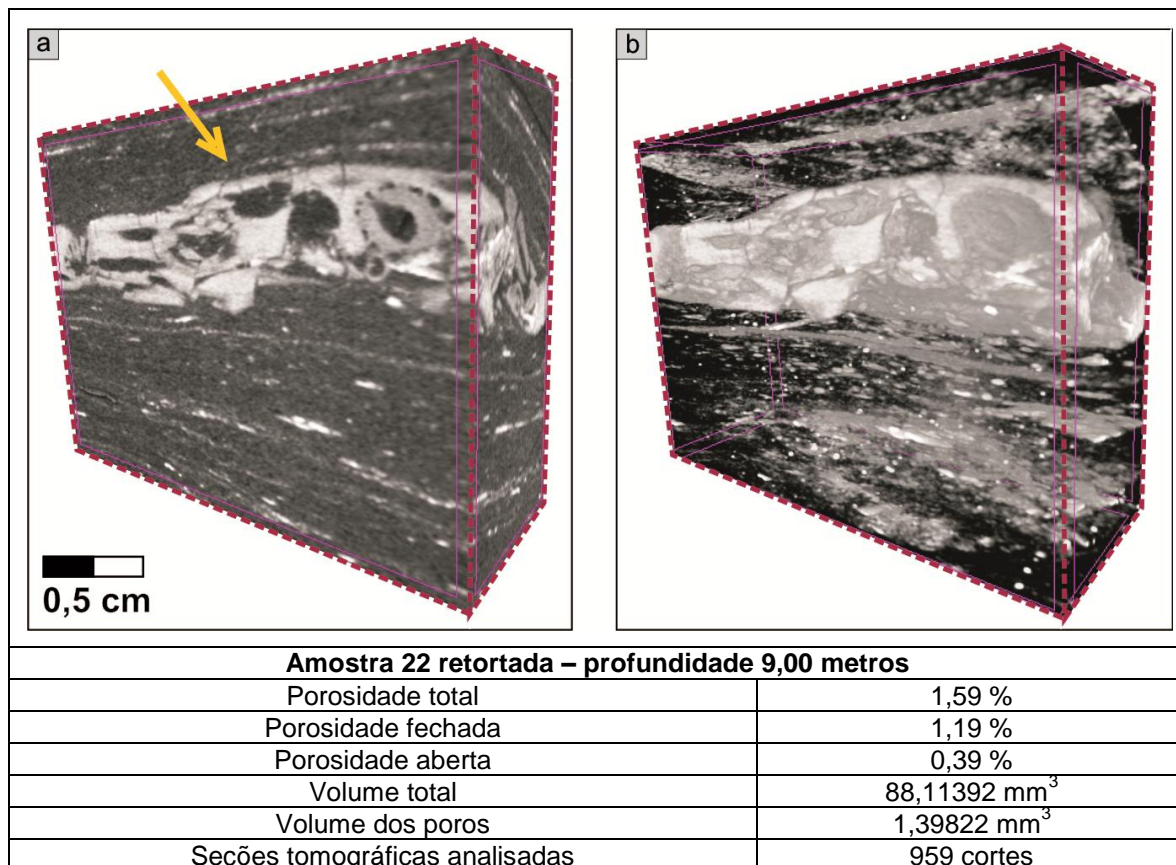


FIGURA 69 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 22 DO MATERIAL RETORTADO – CAMADA INTERMEDIÁRIA

(a) porosidade representada pelo opaco. (b) materiais densos (pirita e material fóssil) representados pela cor branca.

#### 6.4 MATERIAL RETORTADO (PETROSIX)

Foram selecionadas para caracterização duas amostras de material retortado obtido através do processo PETROSIX em pilhas de armazenamento. Em sua descrição estas amostras apresentam coloração cinza escuro com elevada fissilidade (FIGURA 70a e 70b).

Em microscópio petrográfico, as amostras apresentam coloração castanha escura com presença de microfraturas tanto paralelas quanto perpendiculares ao acamamento. A geração destas microfraturas possui caminho preferencial pela

matriz argilosa, algumas vezes contornando lâminas onduladas-lenticulares de granulação silte (FIGURA 70c, 70d e 70e).

A presença de lentes preenchidas com material opaco (coque) também é observada em microscópio petrográfico. Estas feições apresentam-se normalmente com presença de microfraturas internas à estrutura (coque) geradas pelo processo (FIGURA 70d).

Outra característica é a presença de material opaco peloidal e provável pirita framboidal (FIGURA 70e).

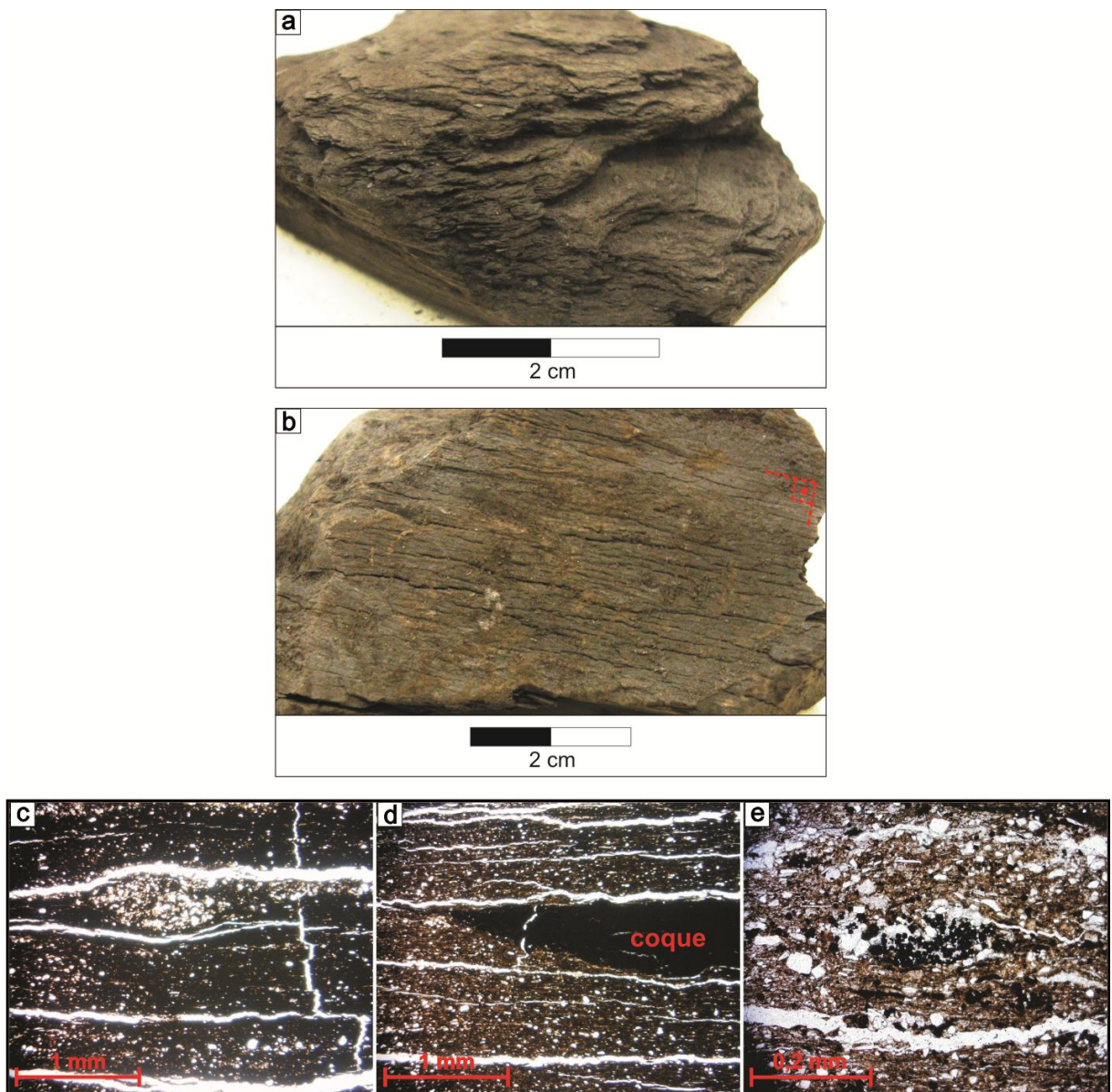


FIGURA 70 – MATERIAL RETORTADO OBTIDO PELO PROCESSO PETROSIX

MACROSCÓPICA: (a) e (b) fissilidade do material retortado. MICROSCÓPICO: Amostra 44: (c) lente de silte contornada pela microfratura gerada pelo processo. Amostra 45: (d) lente preenchida com coque. (e) material opaco peloidal.



A composição química das amostras apresenta um padrão com predomínio de sílica, compondo aproximadamente 60 % da amostra, além de teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$  e  $\text{K}_2\text{O}$  (FIGURA 71).

Na análise mineralógica por DRX, as amostras apresentam como minerais principais o quartzo, plagioclásio (albita), pirita e argilominerais (FIGURA 71).

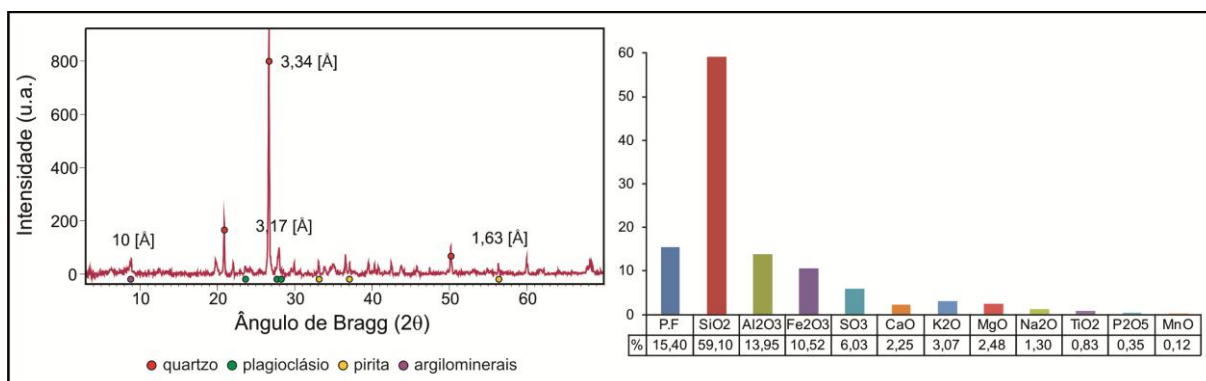


FIGURA 71 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X E ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETORTADO (PETROSIX)

\* Amostra 44

Na caracterização da microporosidade das amostras de material retornado (PETROSIX), o resultado apresenta uma porosidade total de 11,61%, sendo 9,72 % de porosidade aberta e 2,09 % de porosidade fechada.

Nas imagens tridimensionais obtidas, é observada a presença da estrutura peloidal descrita anteriormente na caracterização da camada superior. Esta estrutura, identificada como material fóssil, é confirmada pela sua morfologia como uma possível seção transversal do esqueleto do mesossauro (FIGURA 72).

Com relação ao teor médio em óleo, as pilhas de armazenamento, onde o material foi coletado, apresentaram um teor médio em óleo de 9,18 e 9,45 %, respectivamente.

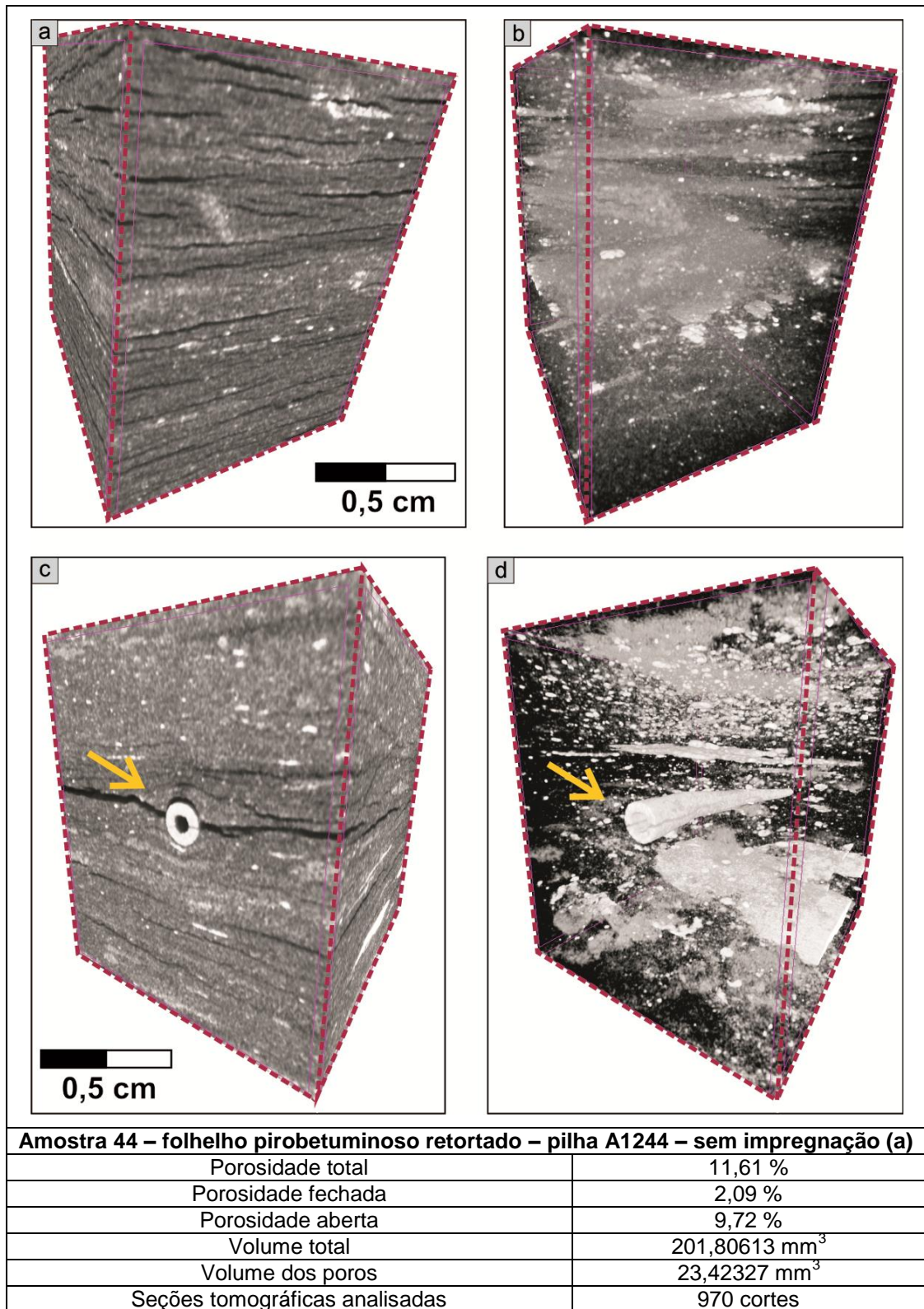


FIGURA 72 – IMAGEM EM MICROTOMOGRAFIA DA AMOSTRA 44 DO MATERIAL RETORTADO – PROCESSO CONVENCIONAL PETROSIX

(a) e (c) porosidade representada pelo opaco. (b) e (d) materiais densos (pirita e material fóssil) representados pela cor branca. (c) e (d) presença da estrutura de material fóssil (indicada).

## 7 INFLUÊNCIA DO PROCESSO

A influência que o processo de pirólise ocasiona nos folhelhos pirobetuminosos em São Mateus do Sul está dividida em quatro principais tópicos, em função dos objetivos deste trabalho e da metodologia utilizada. O primeiro versa sobre a influência quanto à petrofábrica e a microporosidade. O segundo se refere ao quimismo relacionado à porcentagem em óleo. O terceiro aborda a influência térmica; e o último trata da mineralogia.

Neste capítulo também houve uma comparação, diante dos efeitos do processo térmico de pirólise nas camadas de folhelhos pirobetuminosos, indicando que existem diferenças importantes de comportamento entre as rochas. Estas diferenças podem ser observadas a partir da comparação da composição química e petrofábrica do material retornado com a rocha. Uma possível relação dessa diferença é vista quando são comparados os teores médios de óleo das camadas com seus respectivos teores químicos. A camada inferior apresenta uma correlação positiva entre os teores de enxofre e ferro, elementos químicos formadores da pirita. Na camada superior, esta correlação provavelmente está associada à matéria orgânica e/ou microfraturas das rochas carbonáticas presentes.

### 7.1 PETROFÁBRICA E POROSIDADE

Na comparação macroscópica das amostras de folhelho pirobetuminoso e material retornado é possível observar uma tendência de abertura da estrutura primária paralela ao acamamento da rocha, facilitada pela fissilidade comum dos folhelhos (FIGURA 73). As amostras da camada inferior de folhelho pirobetuminoso apresentam uma maior frequência na ocorrência de abertura destas estruturas primárias em relação às amostras da camada superior (FIGURA 73a, 73b, 73e e 73f).

Na camada inferior, o processo gera a formação de microfraturas paralelas e sub-horizontais ao acamamento. Comumente, o caminho para geração dessas microfraturas está localizado na matriz silte, ou próxima da mesma. Esse caminho de preferência deve-se ao fato dos grãos de silte apresentarem comportamento rúptil, enquanto que os argilominerais se comportam de modo dúctil.

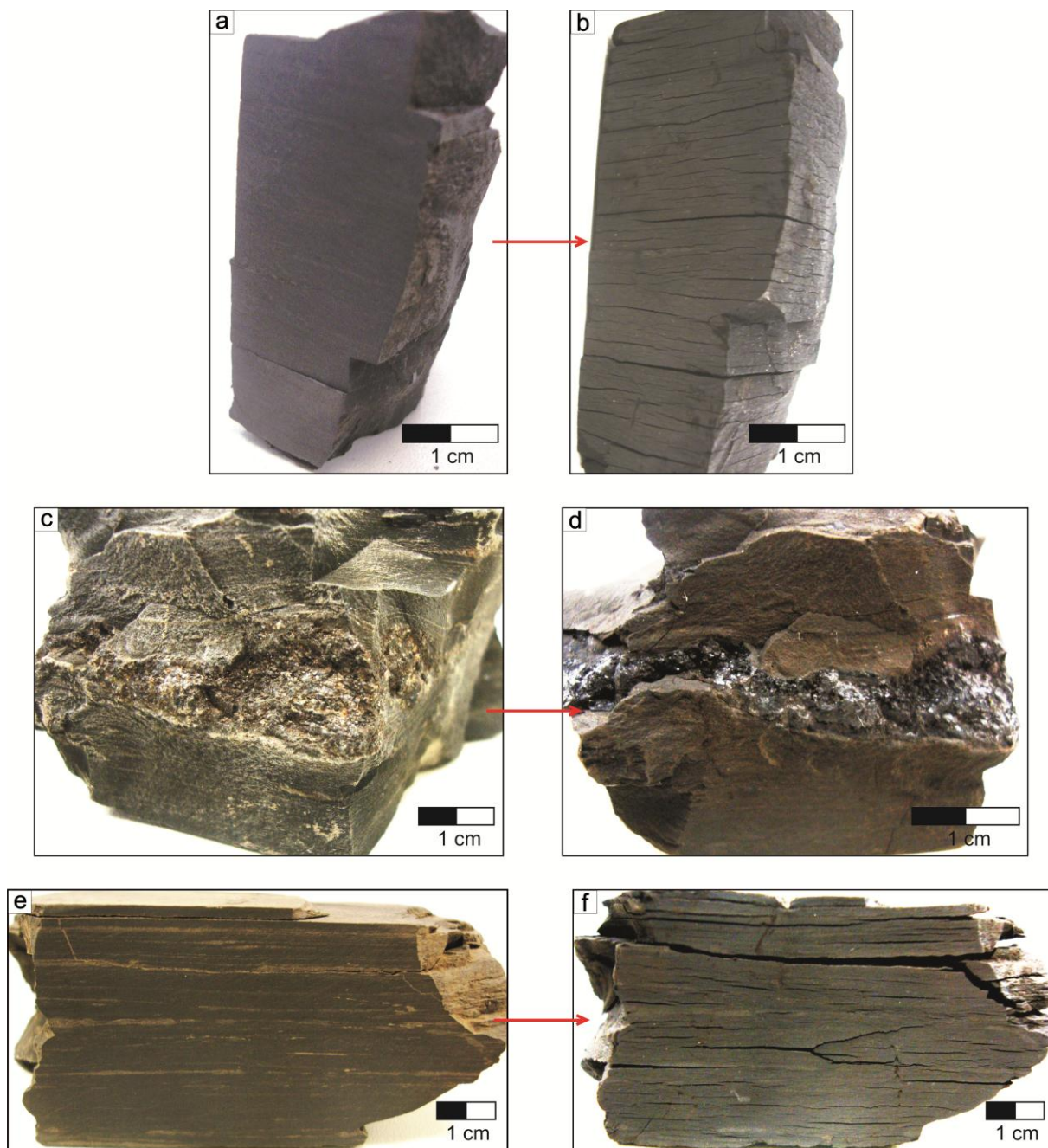


FIGURA 73 – AMOSTRAS DE FOLHELHO PIROBETUMINOSO E MATERIAL RETORTADO  
CAMADA SUPERIOR – Amostra 4: (a) folhelho pirobetuminoso. (b) material retornado. Amostra 18:  
(c) folhelho pirobetuminoso. (d) material retornado. CAMADA INFERIOR – Amostra 35: (e) folhelho  
pirobetuminoso. (f) material retornado.

Outra observação no material retornado de algumas amostras da camada superior é a presença de betume em níveis mais porosos (FIGURA 73c e 73d). Isso ocorre pois, à medida que o processo de pirólise aquece o querogênio contido nas estruturas mais argilosas, o volume ocupado pelos produtos de seu craqueamento é maior que seu volume original. Isto ocasiona um aumento de pressão da rocha,



gerando um fraturamento e um desenvolvimento de canais de migração de óleo e gás para regiões de pressão mais baixa, com maior porosidade.

A partir de imagens 3D obtidas por  $\mu$ CT, é possível observar que o processo de retortagem ocasiona a geração de porosidade com direção preferencial paralela ao acamamento primário da rocha (FIGURA 74). Também é possível observar que o processo ocasiona um aumento na porosidade aberta tanto na camada superior quanto na inferior (TABELA 7).

A coexistência de elementos com maior densidade pós pirólise é comumente observada em todas as amostras. Este material é interpretado como o mineral pirita, devido à sua alta densidade. Nas amostras da camada inferior e do material retornado gerado pelo processo PETROSIX convencional, níveis de cristais de pirita apresenta-se em planos concordantes ao acamamento primário da rocha (FIGURA 74c, 74d e 74e). Na amostra da camada superior, o mineral pirita encontra-se relacionada com níveis porosos (FIGURA 74a e 74b).

TABELA 7 – POROSIDADE DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS E DOS MATERIAIS RETORTADOS

Amostras		Porosidade total	Porosidade aberta	Porosidade fechada
18 camada superior	Não retortada (a)	2,15%	1,52%	0,64%
	Retortada BSTU (b)	16,32%	15,82%	0,59%
35 camada inferior	Não retortada (c)	1,10%	0,3%	0,8%
	Retortada BSTU (d)	5,66%	4,85%	0,85%
44 Pilha A1244	Retortada PETROSIX (e)	11,61%	9,72%	2,09%

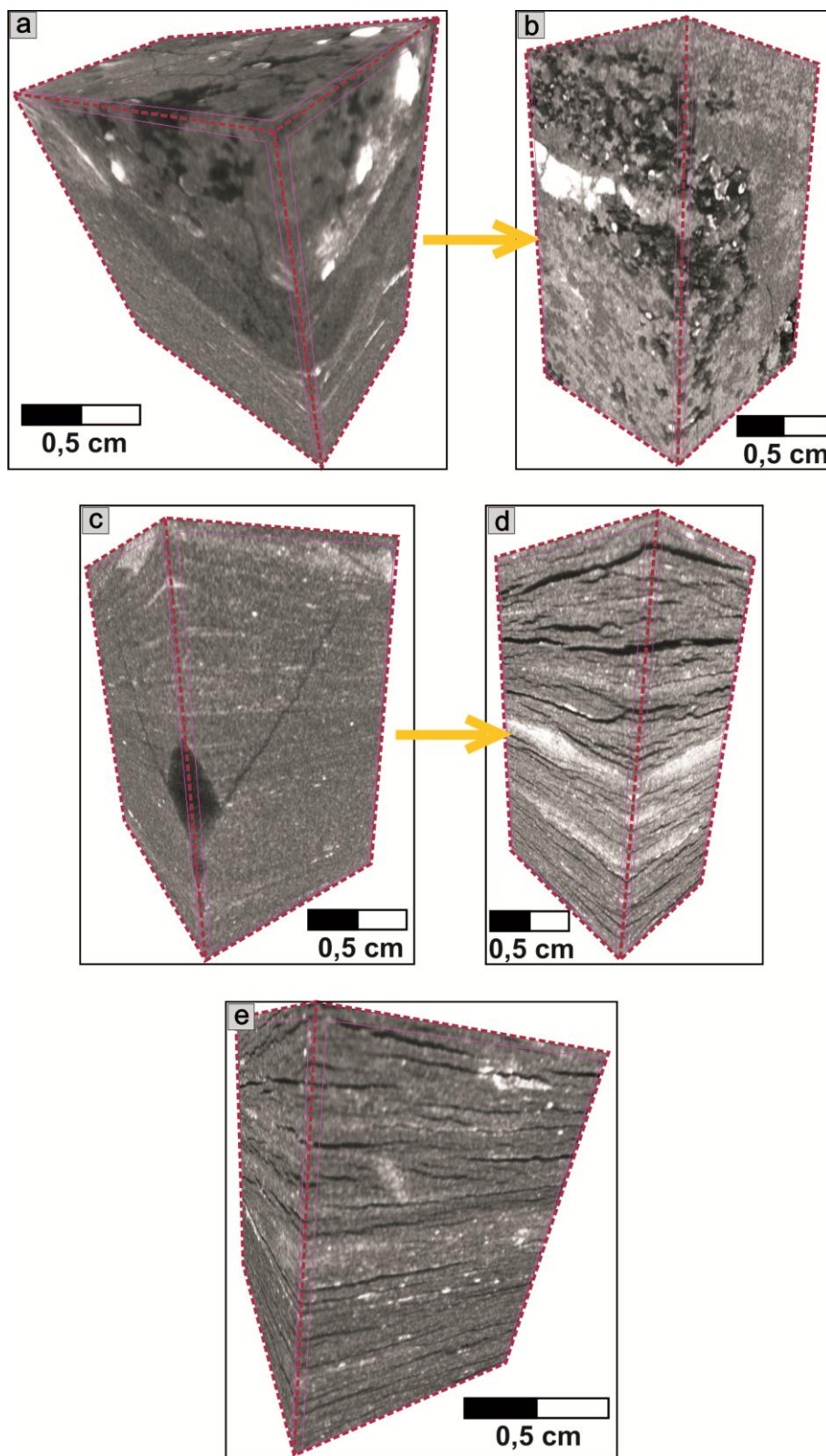


FIGURA 74 – IMAGENS EM 3D DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO

CAMADA SUPERIOR – Amostra 18: (a) folhelho pirobetuminoso. (b) material retornado. CAMADA INFERIOR – Amostra 35: (c) folhelho pirobetuminoso. (d) material retornado. Amostra 44: (e) material retornado PETROSIX.

\*A porosidade está representada pelo opaco. Os minerais densos (pirita) estão representados pela cor branca.



Uma das mudanças significativas que o processo gera sobre o folhelho pirobetuminoso é em relação à petrofábrica. Nas amostras estudadas, pode ser observado que, em níveis com teores mais elevados de matéria orgânica, ocorre desenvolvimento de fraturas paralelas ao acamamento primário da rocha. As FIGURAS 75, 76 e 77 apresentam micrografias comparativas do folhelho pirobetuminoso e do material retornado.

Diversas amostras de material retornado exibem em sua composição concentração de matéria orgânica que se apresenta, em lâminas delgadas, como material opaco. Essas feições podem ser interpretadas como um material carbonáceo, tido como coque. O coque pode ser considerado como um resíduo do processo de pirólise, onde a matéria orgânica relativamente não volátil, com alto conteúdo de carbono e elevada densidade, acaba ficando presa à estrutura da rocha. Na amostra 9 (FIGURA 75) pode-se observar o folhelho pirobetuminoso com a matéria orgânica e o material retornado, com o coque.

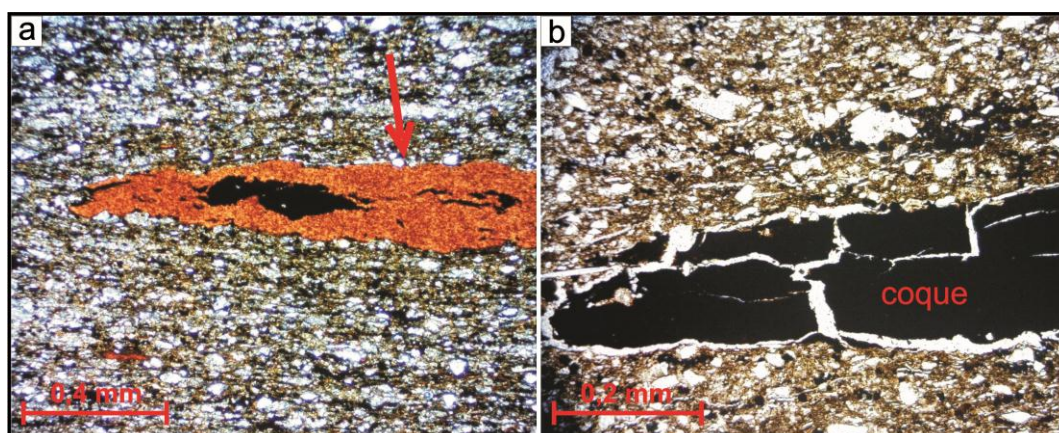


FIGURA 75 – MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORNADO DA AMOSTRA 9

(a) folhelho pirobetuminoso com matéria orgânica (material alaranjado). (b) material retornado com coque (material opaco).

Outra observação é a presença da pirita framboidal em meio a agregados de quartzo, tanto antes quanto depois do processo de pirólise. Esse comportamento é constatado apenas na camada superior do folhelho pirobetuminoso. Na FIGURA 76, é possível observar a presença da pirita na amostra 14 tanto no folhelho pirobetuminoso (FIGURA 76a) quanto no material retornado (FIGURA 76b).

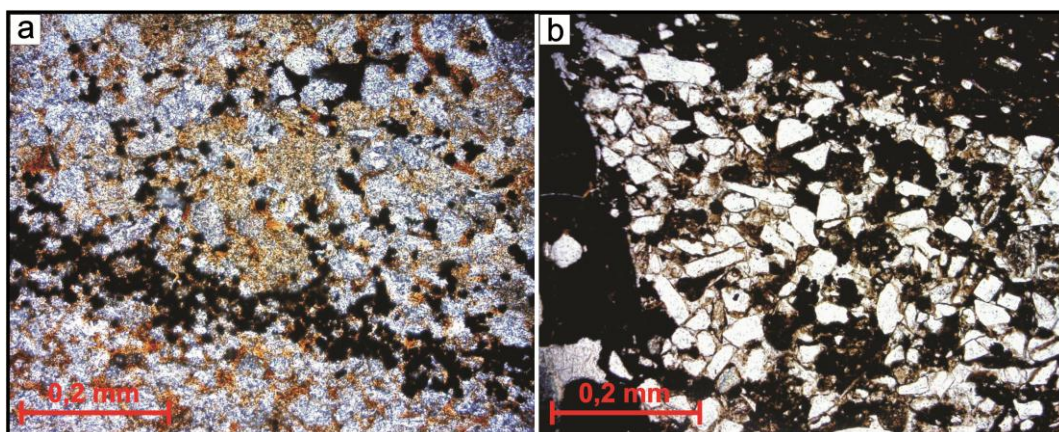


FIGURA 76 – MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO DA AMOSTRA 14

(a) e (b) folhelho pirobetuminoso e material retornado com a presença de pirita framboidal (material peloidal opaco).

As microfraturas geradas pelo processo de pirólise sobre o folhelho pirobetuminoso apresentam-se distribuídas de forma homogênea em toda a rocha, sendo mais frequente na direção paralela à estrutura primária. As amostras de materiais retortados da camada inferior (BSTU) e as geradas pelo processo convencional PETROSIX apresentam maior ocorrência de planos de fraturamento oblíquos que os materiais retortados da camada superior. Essas estruturas oblíquas podem indicar que o processo de pirólise permite a conexão entre as estruturas primárias dos folhelhos pirobetuminosos (FIGURA 77).



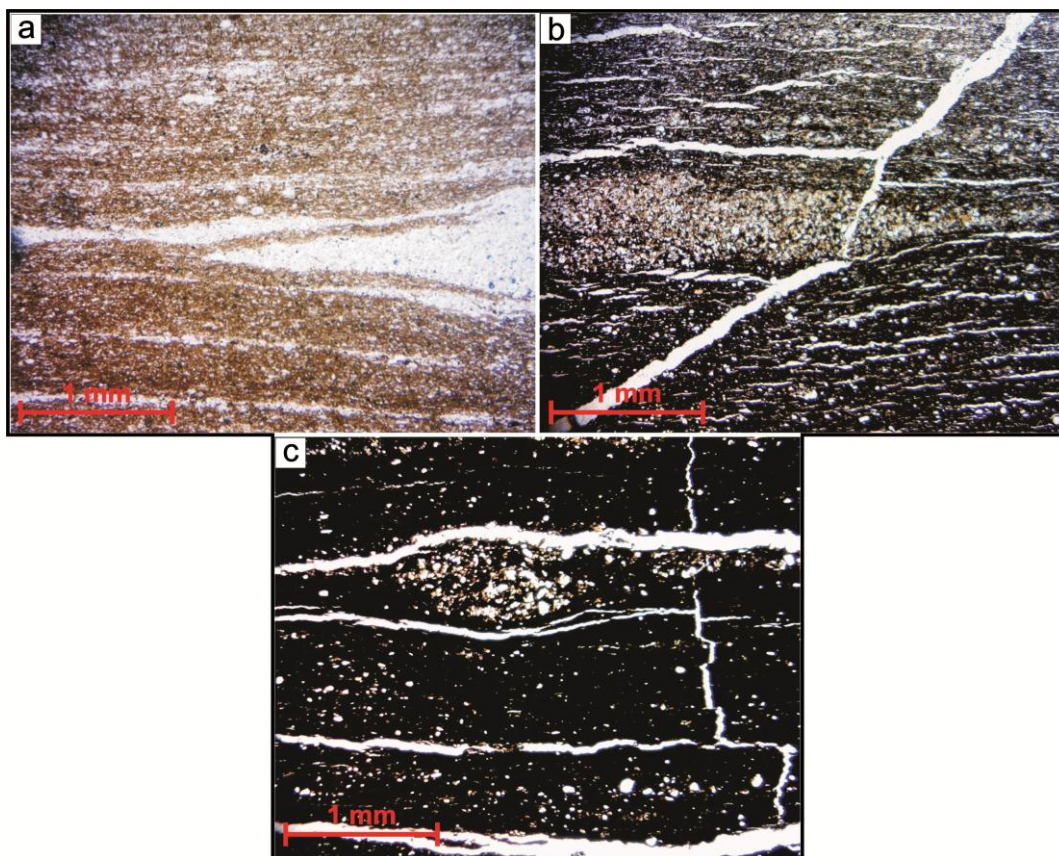


FIGURA 77 - MICROGRAFIAS COMPARATIVAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO DA AMOSTRA 35 E MATERIAL RETORTADO PETROSIX

(a): folhelho pirobetuminoso com lâminas lenticulares. (b): microfraturas do material retortado e presença de lâminas lenticulares. (c) microfraturas do material retortado pelo processo PETROSIX.

## 7.2 MINERALOGIA

A composição mineralógica dos folhelhos pirobetuminosos da camada superior apresenta como mineralogia principal quartzo, plagioclásio (albita), pirita, illita, esmectita e caolinita. Nas amostras da base da camada superior há a presença de um mineral do grupo da zeólita, do tipo analcima. Também em algumas amostras de folhelho pirobetuminoso da camada superior observa-se a provável presença de calcita, dolomita e clorita.

O material retortado da camada superior apresenta mineralogia extremamente similar à do folhelho pirobetuminoso da mesma camada. Uma exceção é a pirita, que se encontra apenas na base da camada superior. Em relação aos argilominerais, o material retortado apresenta apenas a illita, com provável presença de clorita, esmectita e caolinita.

Os folhelhos pirobetuminosos da camada inferior caracterizam-se por uma mineralogia com presença essencialmente de quartzo, plagioclásio (albita), pirita, illita e esmectita, além da provável presença da clorita e da caolinita ao longo de todo o perfil da camada. O material retornado da camada inferior apresenta um comportamento mineralógico similar ao do folhelho pirobetuminoso. Uma exceção é a ausência da pirita no topo da camada, com provável presença da pirita em sua base.

A comparação dos difratogramas permite averiguar que as principais fases cristalinas estão presentes tanto no folhelho pirobetuminoso quanto no material retornado de ambas as camadas, indicando que o processo não afeta a mineralogia essencial da rocha.

Uma exceção pode ser considerada a pirita, identificada em todas as amostras de folhelhos pirobetuminosos. Em relação ao material retornado, esse mesmo mineral está presente na base da camada superior e da camada inferior, com provável presença no topo da camada inferior. Isso pode indicar que o processo de beneficiamento do folhelho pirobetuminoso desestabiliza a pirita apenas no topo destas camadas, lembrando que a pirita dissocia-se, em atmosfera isenta de oxigênio, em temperaturas na faixa de 550°C (ver capítulo 3).

Com relação aos argilominerais presentes nos folhelhos pirobetuminosos, devido ao processo de aquecimento a 500°C é possível observar um acúmulo no pico em 10Å. Nesta temperatura, minerais expansíveis como a esmectita perdem a água intercalada nas camadas 2:1, diminuindo a distância interplanar. Assim, argilominerais como esmectita e caolinita são detectados apenas nos folhelhos pirobetuminosos antes do processo de pirólise.

A FIGURA 78 apresenta a comparação dos difratogramas de amostras das camadas superior e inferior, com os minerais identificados e seus principais picos.

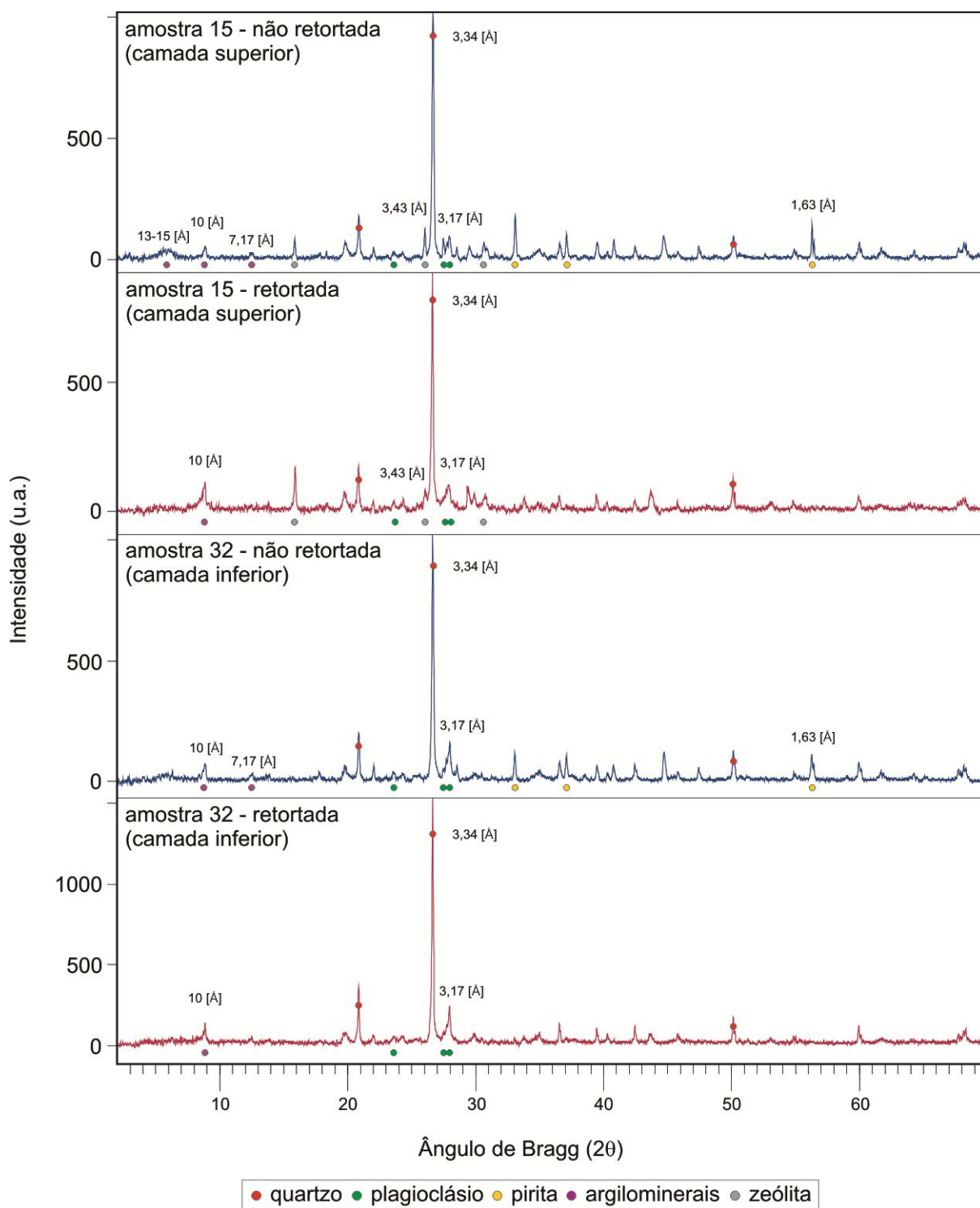


FIGURA 78 – COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO E DO MATERIAL RETORTADO  
CAMADA SUPERIOR – amostra 15. CAMADA INFERIOR – amostra 32.



### 7.3 QUIMISMO

Para o uso comparativo dos folhelhos pirobetuminosos com o material retornado, a determinação da composição química foi recalculada em base anidra (sem perda ao fogo). Este tipo de cálculo permite referir e comparar os resultados de antes e após o processo de pirólise dos folhelhos pirobetuminosos, avaliando a interferência do processo.

Os folhelhos pirobetuminosos apresentam em sua composição química principal, os teores de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e enxofre ( $\text{SO}_3$ ). A camada intermediária possui um elevado teor de cálcio e magnésio, o que é justificado pela presença dos carbonatos.

Na comparação da composição química das camadas de folhelho pirobetuminosos é possível observar que os teores de sílica e alumínio apresentam valores reduzidos na camada superior em relação à camada inferior. Teores de enxofre possuem valores elevados na camada inferior e no topo da camada superior. Teores de cálcio e magnésio apresentam na base da camada superior valores elevados, decorrentes da proximidade com as lentes de carbonatos. Valores de sódio elevados constam próximos na base da camada superior, o que ocorre devido à presença do mineral analcima.

O material retornado apresenta uma composição química similar à rocha antes do processo de pirólise, os teores de sílica, alumínio, cálcio e magnésio mantiveram valores constantes antes e depois do processo térmico. Uma exceção está nos teores de enxofre e ferro que apresentam maiores valores na camada inferior, em relação à rocha (folhelho pirobetuminoso) antes do processo.

Com relação à perda ao fogo, a camada inferior apresenta teores elevados (média de 35,2 %) no comparativo com a camada superior topo (média de 22%) e base (média de 20%). Com o processo térmico, a perda ao fogo sofre um decréscimo de 14,3%(média) na camada inferior 9,14%(média) na camada superior.

A partir do perfil litológico da seção estudada, foi realizada a comparação dos dados químicos dos folhelhos pirobetuminosos e do material retornado. Essa comparação permite verificar que, as composições pouco (ou não) mudaram, indicando que o processo de pirólise não ocasiona uma mudança significativa na composição dos elementos químicos (FIGURA 79). As exceções ocorrem para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$  tanto na camada superior quanto na inferior.

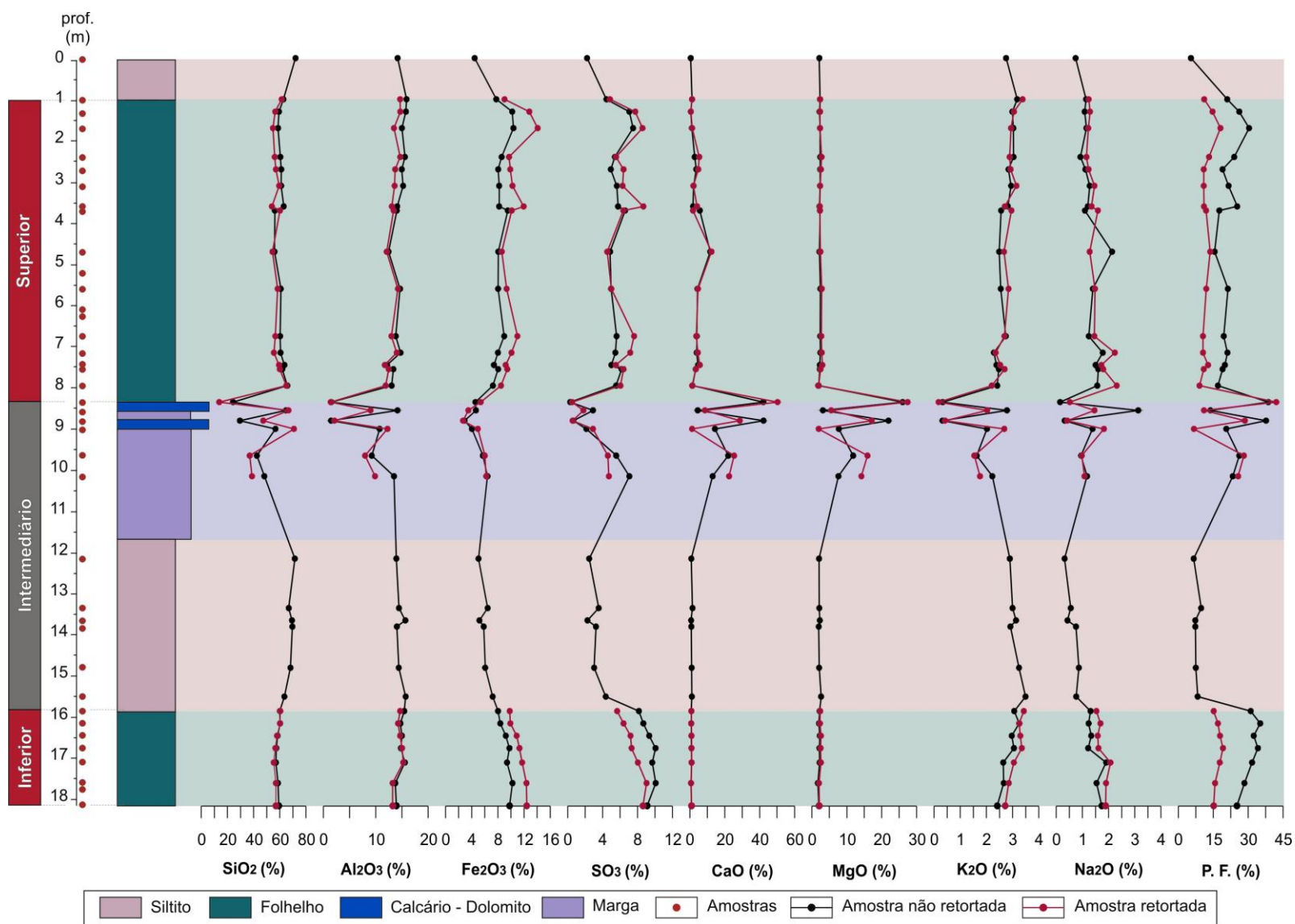


FIGURA 79 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PERFIL LITOLÓGICO ANTES E APÓS RETORTAGEM

O aumento de teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no material retornado tem como hipótese uma possível contaminação durante o processo de pirólise, contaminação esta atribuída em função das análises terem sido realizadas em um equipamento novo de BSTU.

A diminuição de teores de  $\text{SO}_3$  na camada inferior está relacionada com o processo térmico de beneficiamento dos folhelhos pirobetuminosos, já que a pirita sofre decomposição em atmosfera inerte em aproximadamente  $550^\circ\text{C}$ . Já o aumento dos teores de  $\text{SO}_3$  na camada superior tem como hipótese o posicionamento das amostras no vaso de BSTU. Para melhor identificação, as amostras da camada inferior ficaram na base do vaso, enquanto que as amostras da camada superior ficaram no topo do vaso. Com o processo de arraste do gás em direção da base para o topo do leito, o gás contendo  $\text{H}_2\text{S}$  retirado das amostras da camada inferior foi arrastado para amostras situadas no topo, ou seja, amostras da camada superior. Sendo assim, o processo de pirólise atinge de maneira mais eficiente as amostras da camada inferior em relação às amostras da camada superior.

A comparação dos resultados químicos dos folhelhos pirobetuminosos com o material retornado em base anidra através de diagramas do tipo radar permite verificar algumas relações:

- a) Relação do teor de óleo com os teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$  dos folhelhos pirobetuminosos (FIGURA 80). Os teores de óleo na camada inferior são proporcionais aos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SO}_3$ , que estão relacionados ao mineral pirita. Esta relação pode estar associada ao efeito de diferenças composicionais da matéria orgânica depositada em condições mais anóxicas (mais pirita) ou até mesmo ao efeito catalítico do ferro e do enxofre durante o processo de pirólise. Na camada superior, o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é superior ao teor de  $\text{SO}_3$ .

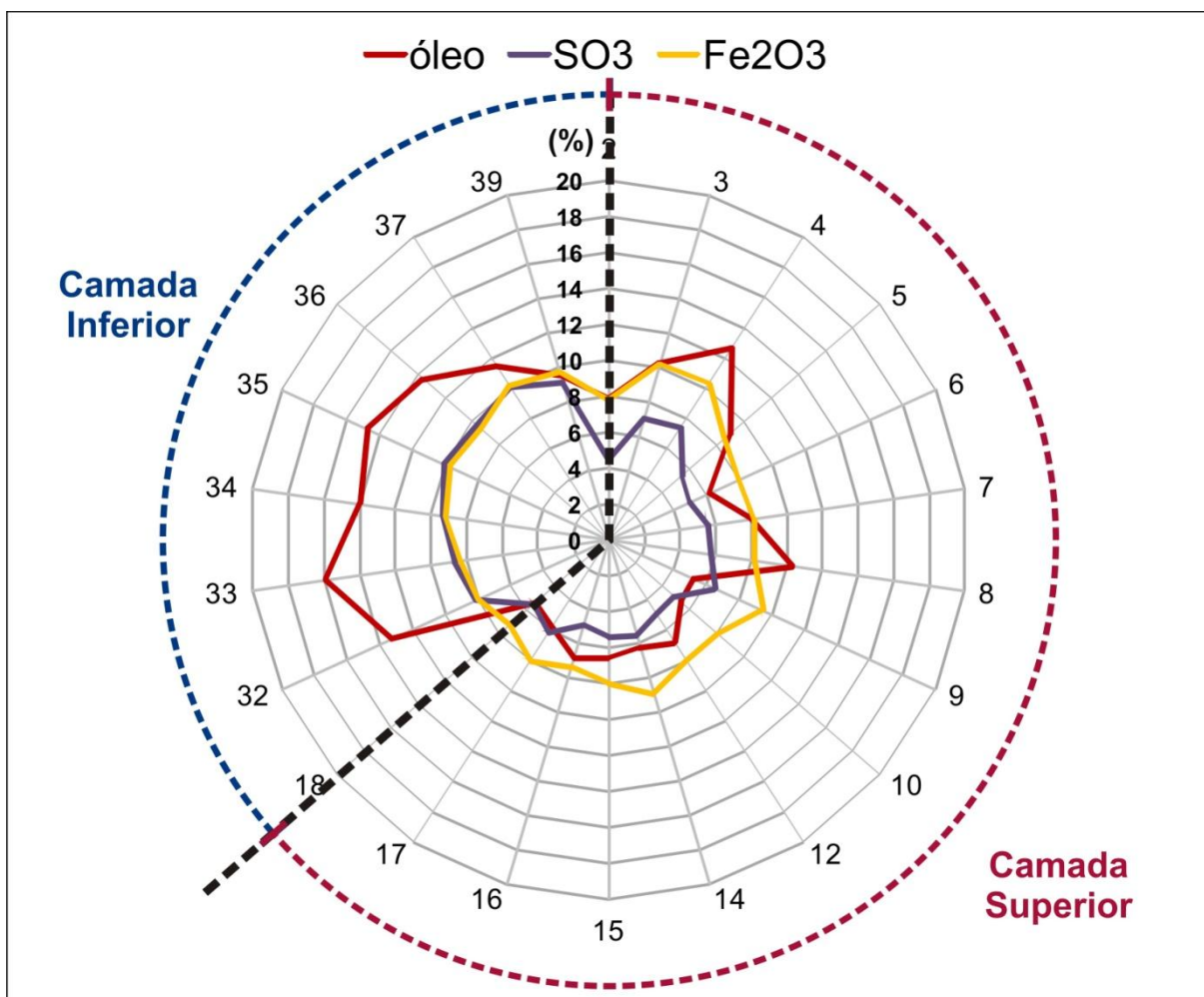


FIGURA 80 – RELAÇÃO DO TEOR MÉDIO DE ÓLEO COM OS TEORES DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  E  $\text{SO}_3$  DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

b) Relação da diferença de perda ao fogo (folhelho pirobetuminoso – material retornado), do teor médio de óleo e do teor de calcário ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) (FIGURA 81). Essa relação indica que na camada inferior o teor de óleo é próximo à diferença de perda ao fogo, o que indica que o processo de pirólise nesta camada é responsável por quase toda a extração de voláteis.

A camada superior mostra uma maior quantidade de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  (calcário) e grande variação do teor de óleo e diferença de perda ao fogo, o que pode indicar que o óleo está alojado em condições e/ou materiais minerais diferentes quando comparados com a camada inferior.

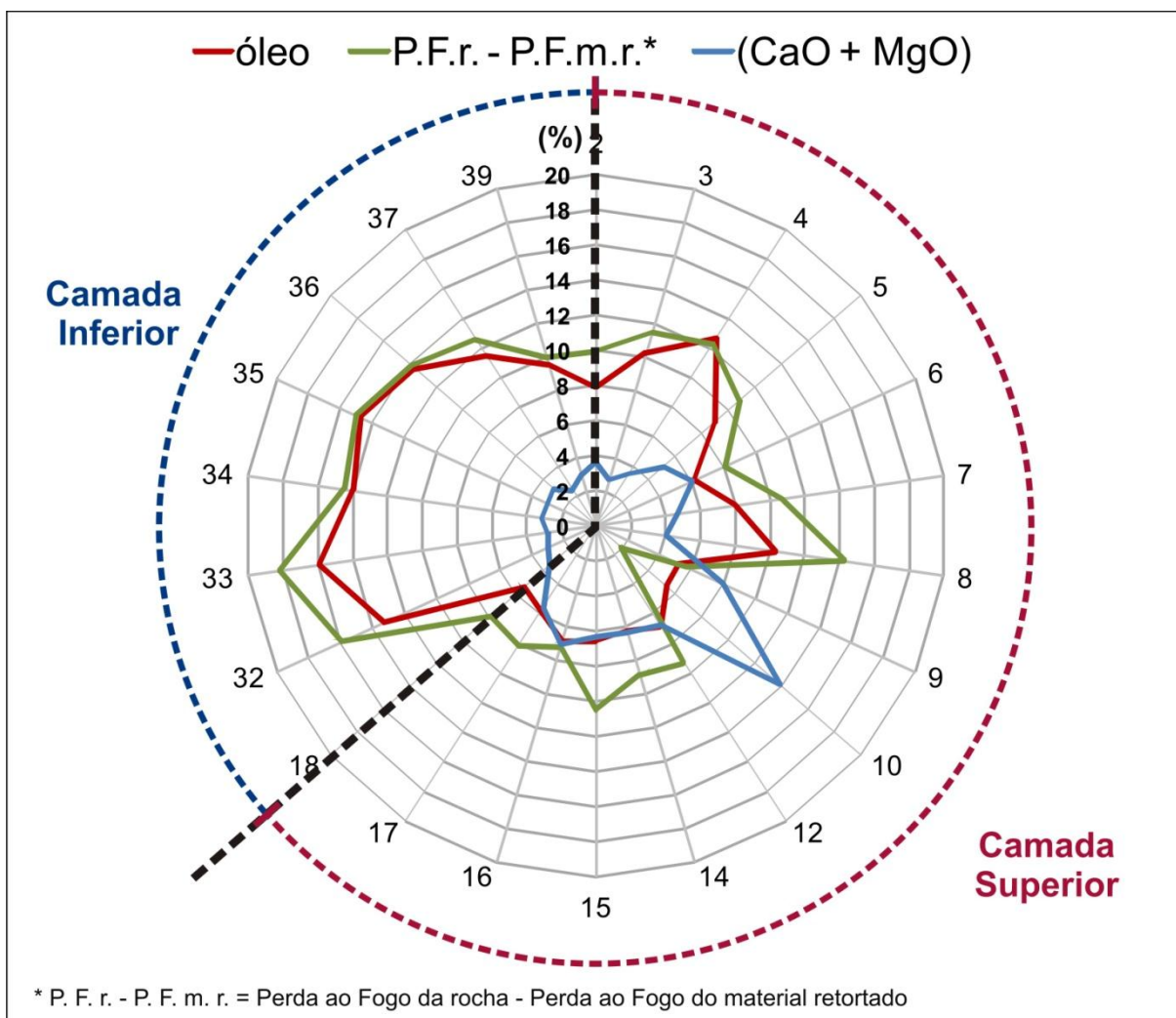


FIGURA 81 – RELAÇÃO DA DIFERENÇA DE PERDA AO FOGO, DO TEOR MÉDIO DE ÓLEO E DO TEOR DE CALCÁRIO

Os teores médios de óleo comparados com a diferença de perda ao fogo são apresentados em perfil litológico na FIGURA 82. Os dados possuem maior similaridade na camada inferior do que na camada superior, onde a interferência dos carbonatos é maior.



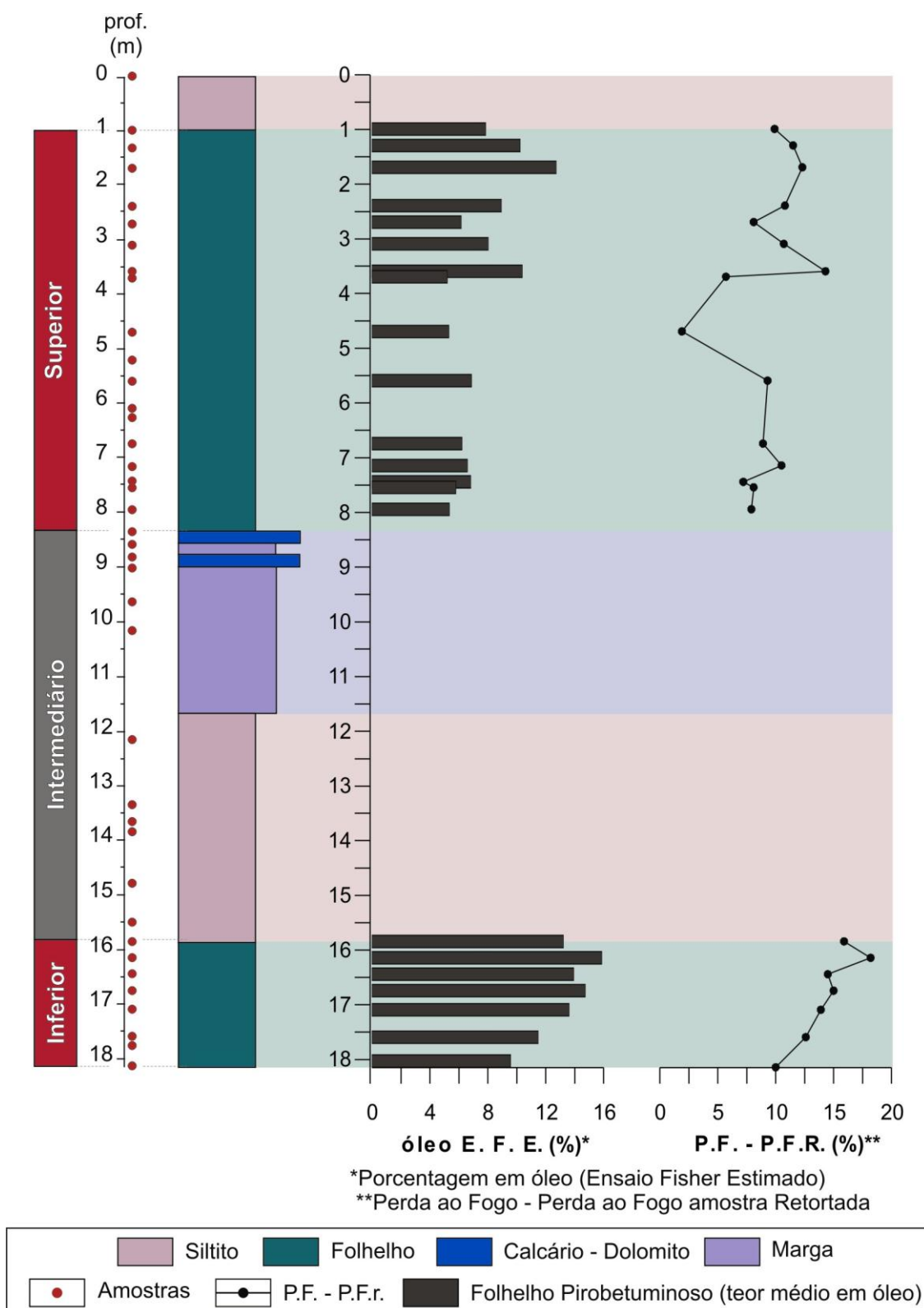


FIGURA 82 – PERFIL DE TEOR MÉDIO DE ÓLEO E RELAÇÃO PERDA AO FOGO DOS FOLHELHOS PIROBETUMINOSOS

## 7.4 INFLUÊNCIA TÉRMICA

Analisando os dados termogravimétricos das amostras de folhelho pirobetuminoso da camada superior, é possível observar que há dois tipos principais de comportamentos térmicos.

O primeiro, situado nas amostras da base da camada, que apresentam duas ocasiões de perda de massa significativas, uma até 550 °C de aproximadamente 10%, e outra entre 500 a 700 °C de aproximadamente 15%. A perda de massa de 15% está relacionada ao teor de CaO e MgO destas amostras, devido à proximidade com as lentes dolomíticas da camada intermediária. O segundo comportamento térmico está situado em amostras do topo da camada superior, apresentando uma ocasião significativa de perda de massa entre 400 a 550°C de aproximadamente 15%. Esse último comportamento é similar em todas as amostras da camada inferior (FIGURA 83).

A análise térmica das amostras do topo da camada superior e ao longo da camada inferior, quando comparadas e sobrepostas, apresentaram curvas termogravimétricas similares.

Analisando as curvas termogravimétricas, é possível identificar que até uma temperatura de 200°C ocorre a perda de água, relativa à umidade e a água intercalada entre camadas 2:1 e mistas dos argilominerais. Entre 400°C até 550°C ocorre a decomposição da matéria orgânica e da pirita ( $\text{FeS}_2$ ). Os picos acima de 600°C são decorrentes da dissociação dos carbonatos.

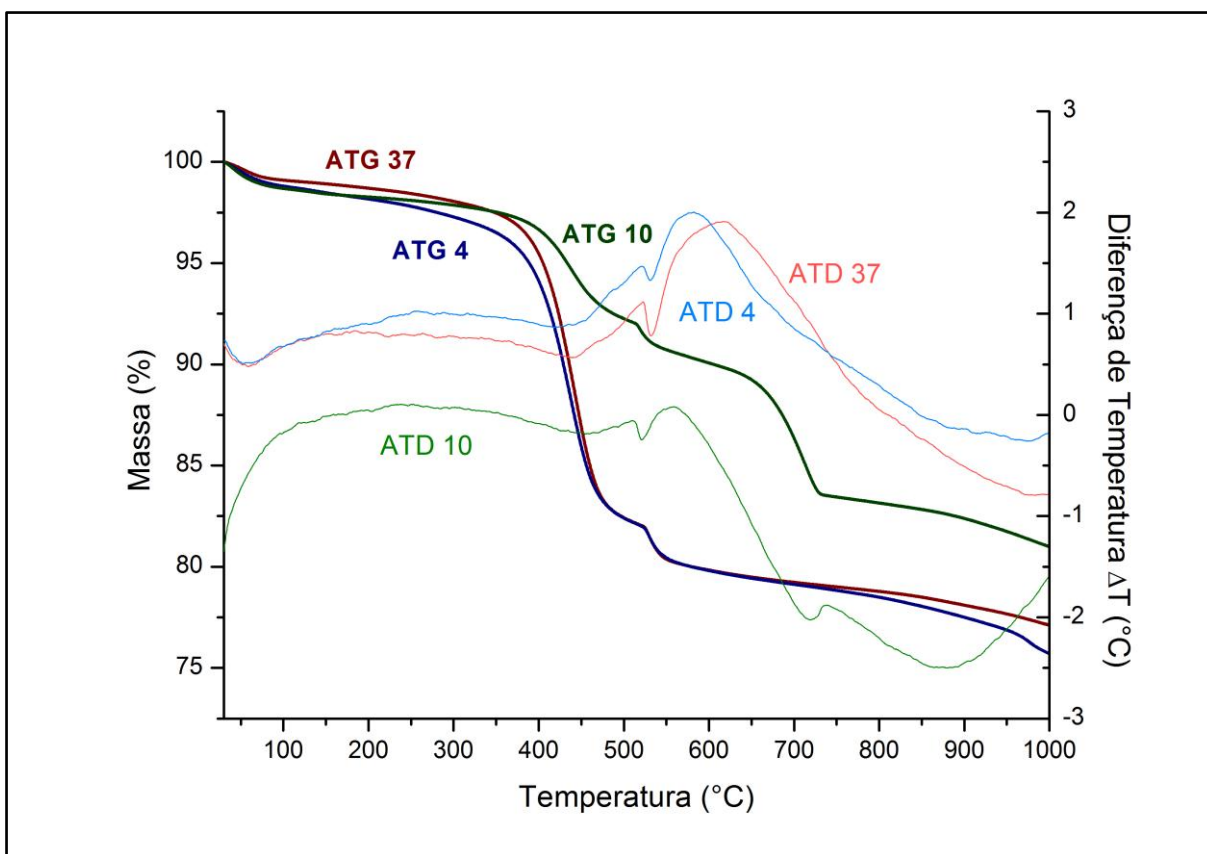


FIGURA 83 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DO FOLHELHO PIROBETUMINOSO  
CAMADA SUPERIOR – amostra 4 (ATG4/ATD4) e 10 (ATG10/ATD10).  
CAMADA INFERIOR – amostra 37 (ATG37/ATD37).

## 8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 8.1 CONCLUSÕES

As camadas de folhelho pirobetuminoso do Membro Assistência da Formação Irati da Bacia do Paraná, exploradas pela UN-SIX/PETROBRAS em São Mateus do Sul, PR, apresentam uma diferença de comportamento causada pelo processo de beneficiamento PETROSIX. Esta diferença está associada principalmente com a composição química e a petrofábrica da rocha, na comparação com o material retornado.

A caracterização dos folhelhos pirobetuminosos, em relação à composição química, apresenta predomínio de sílica e alumínio, tanto na camada superior quanto na camada inferior. Em comparação dos teores químicos ao longo do perfil litológico, os resultados apresentam homogeneidade, com exceção do  $\text{SO}_3$ , que teve um aumento com a profundidade na camada inferior.

A perda ao fogo apresenta maiores teores na camada inferior, chegando a um máximo de 35,2%, e diminuindo para a base da camada. A camada superior apresenta valores maiores no topo (média de 22%) do que na base (média de 20%) da camada.

A composição mineralógica dos folhelhos pirobetuminosos se caracteriza pela presença predominante de minerais de quartzo, pirita, plagioclásio (albita) e argilominerais em ambas as camadas estudadas. Na base da camada superior, há a presença do mineral do grupo da zeólita (analcima). A análise térmica corroborou a presença de argilominerais e também a decomposição da matéria orgânica e da pirita.

Em microscópio petrográfico, as amostras de folhelhos pirobetuminosos apresentam alternância de níveis de granulação silte/argila, com concentração de quartzo e feldspato e laminações de matéria orgânica. Esta intercalação é mais frequente nas amostras da camada inferior. Feições petrográficas indicativas de querogênio só foram descritas nas amostras da camada superior.

A comparação dos resultados químicos e mineralógicos das amostras, antes e após o processo, mostra que de uma forma geral o processo de pirólise não

ocasiona mudança significativa nos folhelhos pirobetuminosos. A camada inferior apresenta valores reduzidos em teores de  $\text{SO}_3$ , principalmente no topo da camada. Em relação à mineralogia, a maioria dos minerais presentes nas rochas não alcança condições de temperatura suficientemente altas para gerar mudanças das fases cristalinas, sendo a única alteração relacionada à atenuação da intensidade do pico da pirita na maioria das amostras de material retornado. Isso ocorre devido à decomposição da pirita, decorre do beneficiamento do folhelho pirobetuminoso.

A principal influência ocasionada pelo processo de retortagem ocorre na petrofábrica, pois o processo ocasiona um intenso fraturamento na rocha, principalmente em níveis estratigráficos com maior conteúdo de matéria orgânica ou nas proximidades de níveis siltícos. Essa estrutura gerada ocorre preferencialmente paralela ao acamamento da rocha e gera grande conectividade entre os poros. Em alguns níveis o fraturamento apresenta também direções subverticais, proporcionando uma maior conectividade. A geração destas microfraturas é mais frequente em amostras da camada inferior e do material retornado pelo processo convencional PETROSIX.

Assim, o processo de pirólise afeta a petrofábrica dos folhelhos pirobetuminosos de forma significativa. Os níveis ricos em matéria orgânica apresentam importantes processos de fraturamento, o que ocasiona a expansão e consequentemente conectividade entre os poros, permitindo o escape de fluidos e gases. Esse processo é facilitado pela estrutura primária comum dos folhelhos pirobetuminosos, que ocasiona a geração destas microfraturas, para escape de fluidos durante o processo da pirólise.

A diferença de comportamento das camadas de folhelho pirobetuminoso gerada no processo de beneficiamento térmico está relacionada com a presença da pirita e nódulos de carbonatos. Enquanto na camada inferior há nítida relação de escape de gases e fluidos com o teor de pirita, na camada superior o escape de óleo e gás não tem associação significativa com a pirita. Esta correlação negativa na camada superior pode estar relacionada com a maior ocorrência de nódulos de carbonatos e presença de minerais calcita e dolomita nas amostras do folhelho pirobetuminoso. Sendo assim, na camada superior a relação pode estar associada à matéria orgânica aprisionada em microfraturas das rochas carbonáticas presentes.

Em relação à influência do processo de pirólise nas lentes de carbonatos (dolomito) presentes na camada intermediária, conclui-se que o processo térmico



não apresenta significativa mudança química e mineralógica. O processo de retortagem, em simulador BSTU, não teve uma varredura homogênea em toda a rocha. Também houve concentração de betume em poros preexistentes, além de odor característico de enxofre impregnado nas amostras.

## 8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar uma campanha de amostragem com o objetivo de melhor representatividade na mineração Dois Irmãos.
- b) Aprimorar o ensaio de bancada BSTU com o objetivo de eliminar possíveis contaminações.
- c) Realizar estudo em rochas oleígenas de outras localidades, que utilizam como base o processo PETROSIX para beneficiamento.
- d) Verificar o grau de diferença de aprisionamento/adsorção da matéria orgânica nas duas camadas de folhelho pirobetuminoso, e avaliar a importância desta diferença no processo de beneficiamento PETROSIX.

## REFERÊNCIAS

ALEGRE, H. K. P.; PADULA, V. T. Xisto: Recursos e Reservas da Formação Irati. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO: Óleo e Gás Cruzando Novas Fronteiras. 3º. 1986. Rio de Janeiro:1986. **Resumos...** Rio de Janeiro: IBP, 1986.

ALMEIDA, A. R. F. **Investigação do Mecanismo de Desvolatilização de Partículas de Xisto**. 141f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2005.

ALMEIDA, F. F. M.. Diferenciação Tectônica da Plataforma Brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 23, Salvador. **Anais...** BA: SBG, 1969. p. 29 - 46.

ANJOS, C. W. D.; GUIMARÃES, E. M.; SOUZA, P. A. Mineralogia e Palinologia de Níveis de Folhelhos Negros da Formação Irati (Permiano) Nas Porções Norte e Sul da Bacia do Paraná. CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43, Aracaju. **Resumo...** SE: CBG, 2006.

ARAÚJO, L. M. **Análise da Expressão Estratigráfica dos Parâmetros de Geoquímica Orgânica e Inorgânica nas Sequências Depositionais Irati**. 2v. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2001.

ARTUR, P. C.; SOARES, P. C.. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 4, p.433-448, dez. 2002.

ATANÁSIO, G. **Relatório de Estágio**: Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH – ANP/MME/MCT. Florianópolis: Sinmec, 2002. 89 p.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais Constituintes das Rochas: uma introdução**. Fundação Calouste Gulbenkian: London, 1992, 705p.

DUNCAN, D. C. Geologic Setting of Oil Shale Deposits and World Prospects. WORLD PETROLEUM CONGRESS,7, 1967.

EASAC – EUROPEAN ACADEMIES SCIENCE ADVISORY COUNCIL (Org.). **A study on the EU oil shale industry – viewed in the light of the Estonian experience**. Germany, 2007. 65 p. Disponível em: <[http://www.easac.eu/fileadmin/PDF\\_s/reports\\_statements/Study.pdf](http://www.easac.eu/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Study.pdf)>. Acesso em: 30 abr. 2012.

FGV – FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS (Org.). **O Mercado do Petróleo: Oferta, Refino e Preço**. Rio de Janeiro, 2012. 36 p. (Ano 05 nº 15). Disponível em: <[www.fgv.br/fgvprojetos](http://www.fgv.br/fgvprojetos)>. Acesso em: 30 abr. 2012.

HACHIRO, J.; COIMBRA, A. M.; MATOS, S. L. F. O Caráter Cronoestratigráfico da Unidade Irati. In: SIMPÓSIO SOBRE CRONOESTRATIGRAFIA DA BACIA DO PARANÁ, 1., Rio Claro. **Resumos**. Rio Claro: IG-UNESP, 1993. p. 62 - 63.

HACHIRO, J. **O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná**. 196 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Departamento de Geologia Sedimentar, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HUTTON, A.C. Petrographic classification of oil shales. **International Journal of Coal Geology**, v.8, p.203-231. 1987.

IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **FAQs: Oil**. Disponível em: <<http://www.iea.org/aboutus/faqs/oil>>. Acesso em: 30 abr. 2012.

LEE, S.; SPEIGHT, J. G.; LOYALKA, S. K. **Handbook of Alternative Fuel Technologies**. Taylor & Francis Group, LLC: US, 568p. 2007

MACHADO, N. R.C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. Utilização de Zeólitas Sintetizadas a partir de Xisto Retornado na Remoção de Arsênio em Águas Contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1108-1114, 2007.

MALINOSKI, F. **Caracterização do Rejeito Finos de Xisto e do Subproduto Calário de Xisto do Processo Petrosix**. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

MILANI, E. J. **Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental**. 2v. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 1997.

MILANI, E. J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R. A. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa de afloramentos, Estado do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 135-162, 2007.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ AS – Serviços Geológicos do Paraná (Curitiba, PR). **Mapas Geológicos para Download**: arquivo em shapefile. Escala: 1:650.000. Disponível em < <http://www.mineropar.pr.gov.br>>. Acesso em 30 ago. 2011.

MOREIRA, H. B. **Xisto-reservas, principais resultados da escalada e perspectivas futuras**. Curitiba: Petrobras, SIX, 1981.

NICOLINI, J. **Avaliação do Impacto Ambiental de Solos de Área Experimental da Embrapa Clima Temperado onde Foram Aplicados Subprodutos do Xisto da Petrobras-SIX como Condicionadores de Solo**. 125 f. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

PAN, Z.; FENG, H. Y.; SMITH, J. M.. Rates of Pyrolyses of Colorado Oil Shale. **Aiche Journal**. v.31, p. 721 - 728. 1985.

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S/A (Org). **Processos de Refino**. Curitiba, 2002. 76p. UN's: Repar, Regap, Replan, Refap, RPBC, Recap, SIX, Revap.

PIMENTEL P. M., SILVA C. N., MELO D. M. A., MELO M. A. F., MALDONADO G. & HENRIQUE D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**. Natal, Brasil. 52 p.194-199. 2006.

PUURA, E. Technogenic minerals in the waste rock heaps of Estonian oil shale mines and their use to predict the environmental impact of the waste. **Oil Shale**, v. 16, n. 2, p.99-107, 1999.

REIS NETO, J. M. **Relatório Interno: Influência da Pirólise sobre Rochas Pirobetuminosas: Estudo de Caso**. Curitiba: LAMIR/UFPR, 2009. 65pp.

ROHN, R.; LAGES, L. C.; PENATTI, J. R. R. Litofácies da Formação Irati no Furo de Sondagem Fp-01-PR (Permiano, Borda Leste da Bacia do Paraná). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2, Rio de Janeiro. **Anais...** RJ: P&D, 2003.

SALVADOR, F. A. S. **Caracterização Geológica e Mineralógica dos Folhelhos Oleígenos Pirobetuminosos de São Mateus do Sul, PR, que Interferem na Geração de Finos de Mineração**. 133 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

SAMPAIO, R. P. C. **Geoquímica Orgânica e Estratigrafia Química de Detalhe da Formação Irati na parte Sul da Bacia do Paraná**. 80 f. Curso de Geologia, UERJ, Rio de Janeiro, 2009.

SANTOS, A. H.; MELNICK, V.; OLIVEIRA, M. G.; RODRIGUEZ, A. M.; BERG, E. A. T.; PIANARO, S. A. Caracterização Tecnológica de Rejeitos Industriais de Xisto para Fabricação de Grês Vermelho. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 1, jan-fev, 2005.

SANTOS NETO, E. V. **Caracterização Geoquímica e Paleoambiente Depositional da Sequência Carbonato-Pelítica Superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná**. 203 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

SANTOS, J. V. **Caracterização Química e Espectroscópica de Solos de Área Recuperada após Mineração de Xisto**. 103f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SANTOS, L. C. **Gestão de Recursos e Reservas para Aumento do Aproveitamento do Folhelho Pirobetuminoso e Aumento da Recuperação de sua Matéria Orgânica na Forma dos Derivados Óleo e Gás**. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, M. M.; MATAI, P. H. S. A importância da industrialização do xisto brasileiro frente ao cenário energético mundial. **Rem: R. Esc. Minas: Mineração**, Ouro Preto, v. 63, n. 4, p.673-678, out./dez. 2010.

SANTOS, R.V., SOUZA, P.A., ALVARENGA, C.J.S., DANTAS, E.I., PIMENTEL, M.M., OLIVEIRA C.G., ARAUJO, L.M. Shrimp U-PB dating and palinology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. **Gondwana Research**, JP, v. 9, n. 4, p.456-463. jun. 2006.

SCHNEIDER, R. L; MUHLMANN, H; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, Porto Alegre. 1974 **Anais...** RS: Sociedade Brasileira de Geologia, v.1, p. 41 – 65.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984, 720p.

UN-SIX/PETROBRAS - UNIDADE DE NEGÓCIO DA INDUSTRIALIZAÇÃO DO XISTO DA PETROBRAS (Org.). **Foto aérea**. São Mateus do Sul – PR, 2009.

USGS – UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. John R. Dyni (Org.). **Geology and Resources of Some World Oil-Shale Deposits**. US: Virginia, 2006. 49 p. Disponível em: <[www.usgs.gov/sir/2006/5294](http://www.usgs.gov/sir/2006/5294)>. Acesso em: 30 nov. 2010.

VESELY, F. F. **Dinâmica Sedimentar e Arquitetura Estratigráfica do Grupo Itararé (Carbonífero-Permiano) no Centro-Leste da Bacia do Paraná**. 238 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Oil Shale**. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York, 1976, 305p.

ZALÁN, P.V.; WOLF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; VIEIRA, L.S.; ASTOLFI, M.A.M.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3., 1987, Curitiba. **Atas...** PR: SBG, 1987. v. 1, p. 441 - 477.

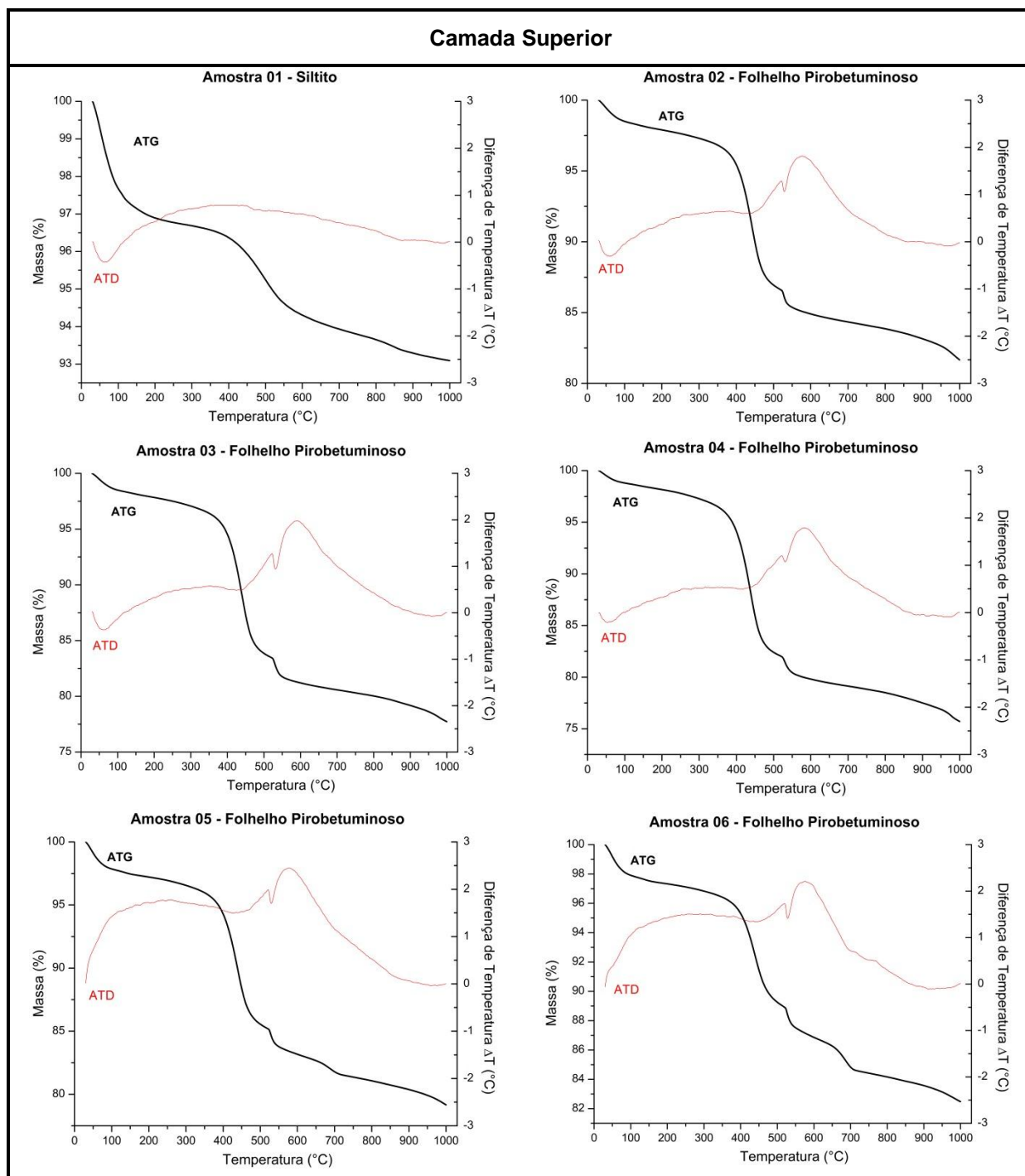


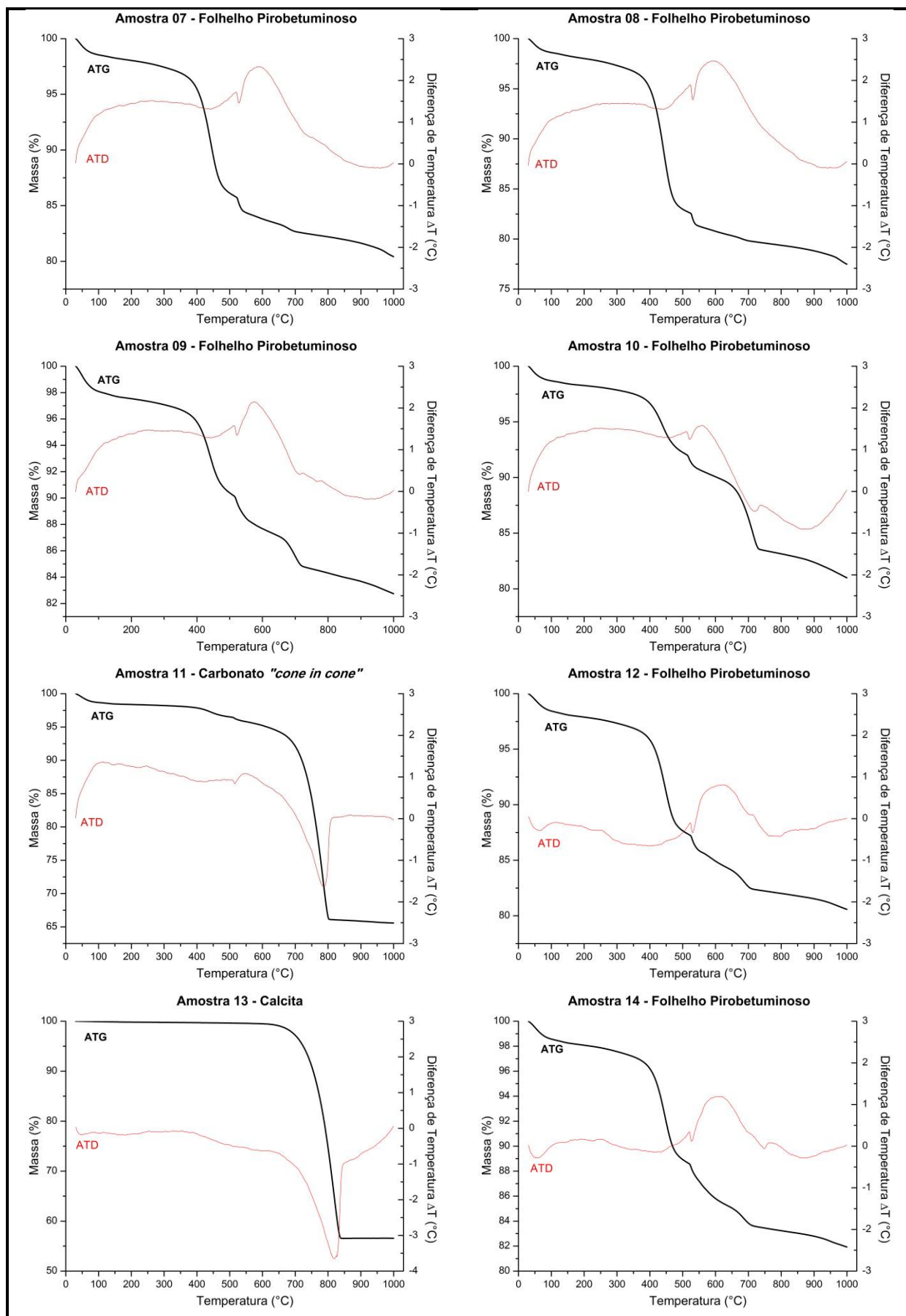
## **APÊNDICES**

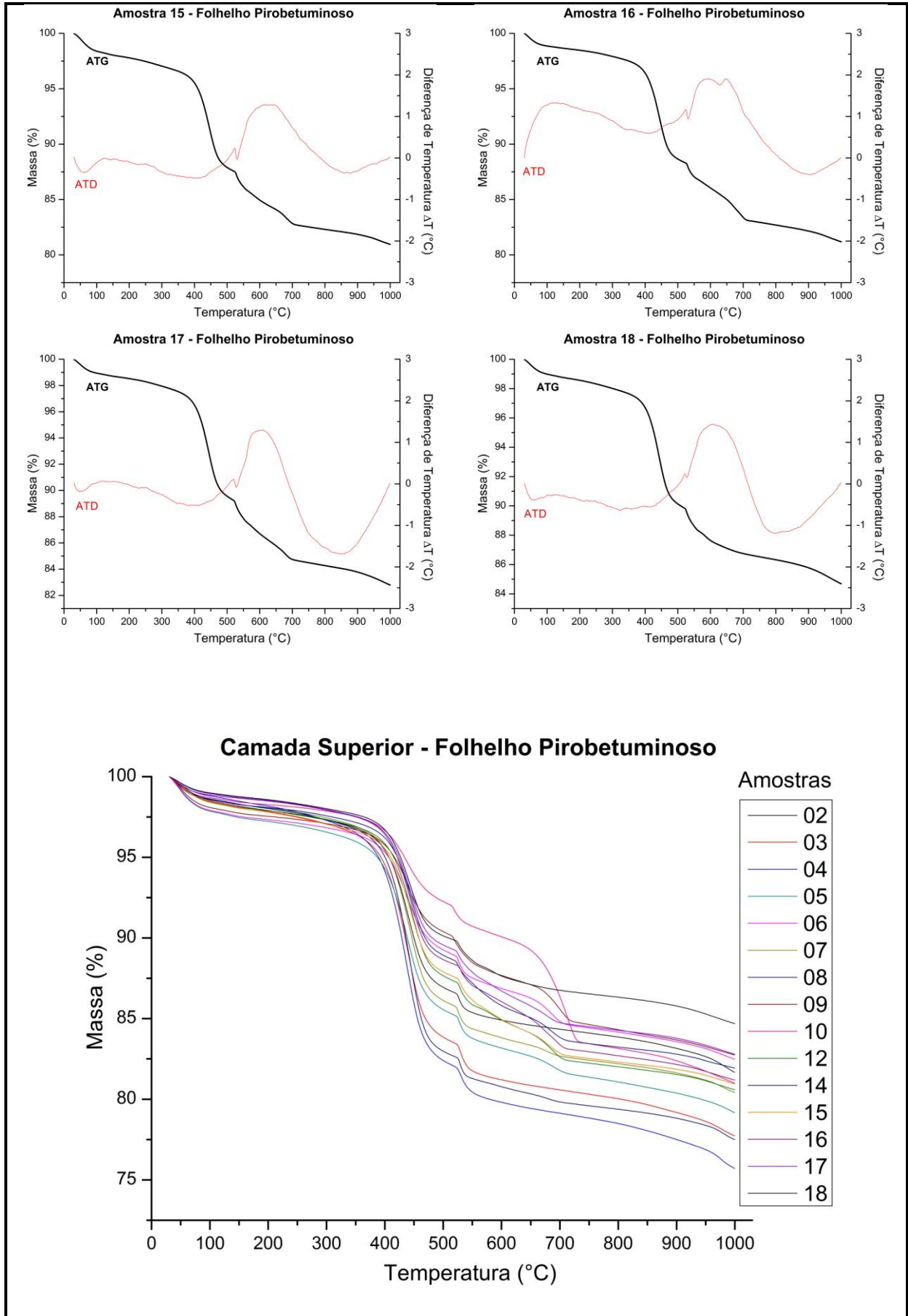
<b>APÊNDICE I – ANÁLISES TÉRMICAS .....</b>	<b>143</b>
<b>APÊNDICE II – RESULTADO DA ANÁLISE QUÍMICA E CARBONO TOTAL (ENSAIO FISHER ESTIMADO) .....</b>	<b>151</b>
<b>APÊNDICE III – RESULTADO DA ANÁLISE MINERALÓGICA.....</b>	<b>154</b>

## APÊNDICE I – ANÁLISES TÉRMICAS

Gráficos dos dados de termogravimetria e sua respectiva análise diferencial. Análise realizada em atmosfera de N<sub>2</sub> com taxa de aquecimento de 10°/min de 30° a 1000°C.

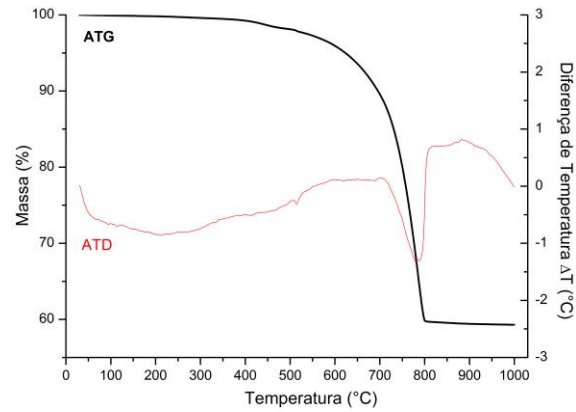




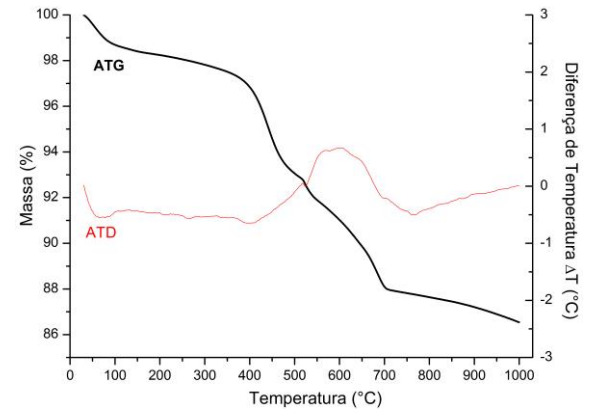


### Camada Intermediária

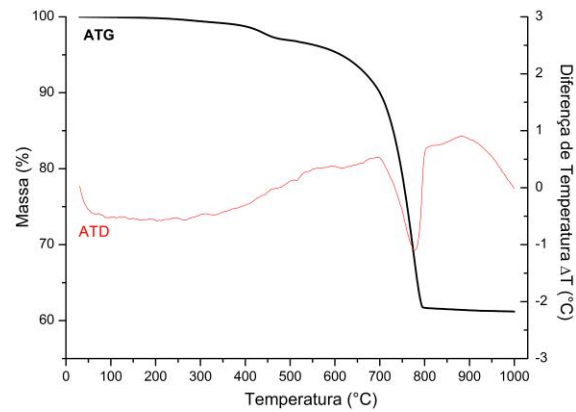
**Amostra 19 - 1° lente de Carbonato**



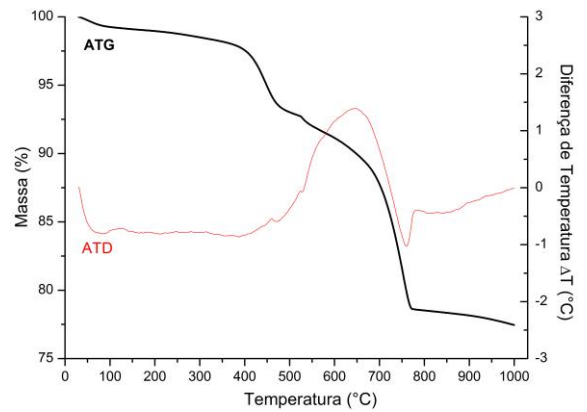
**Amostra 20 - Marga**



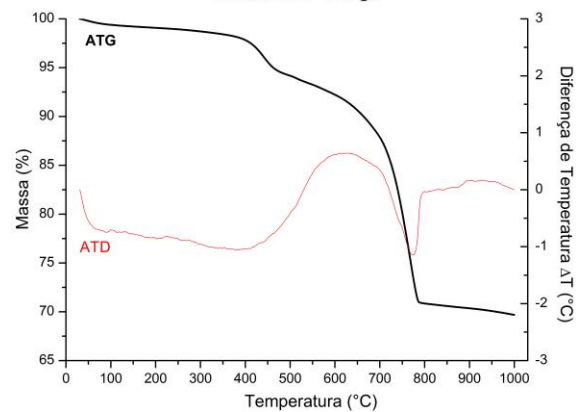
**Amostra 21 - 2° lente de Carbonato**



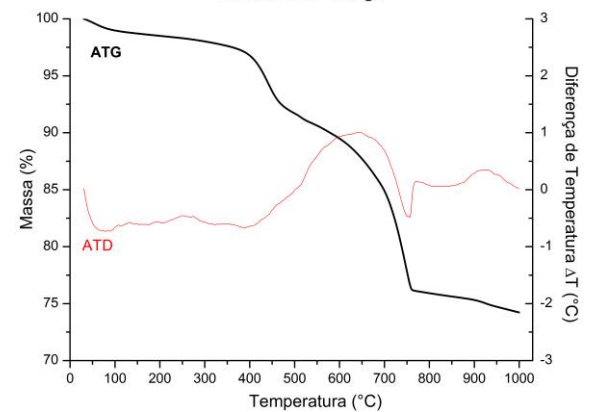
**Amostra 22 - Marga**



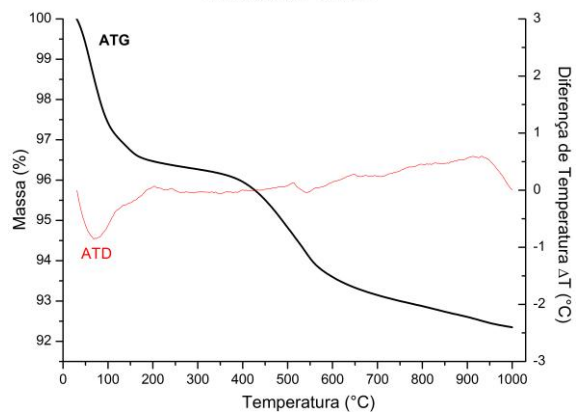
**Amostra 23 - Marga**



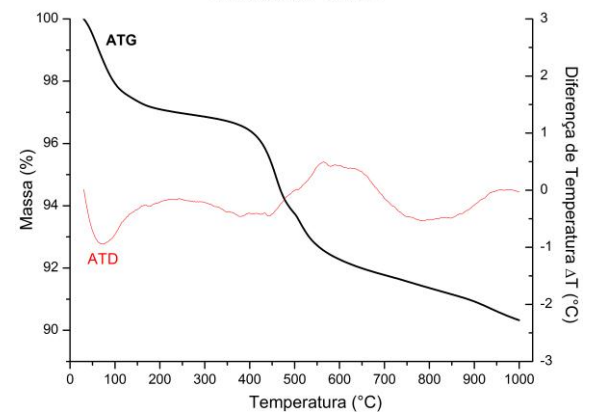
**Amostra 24 - Marga**



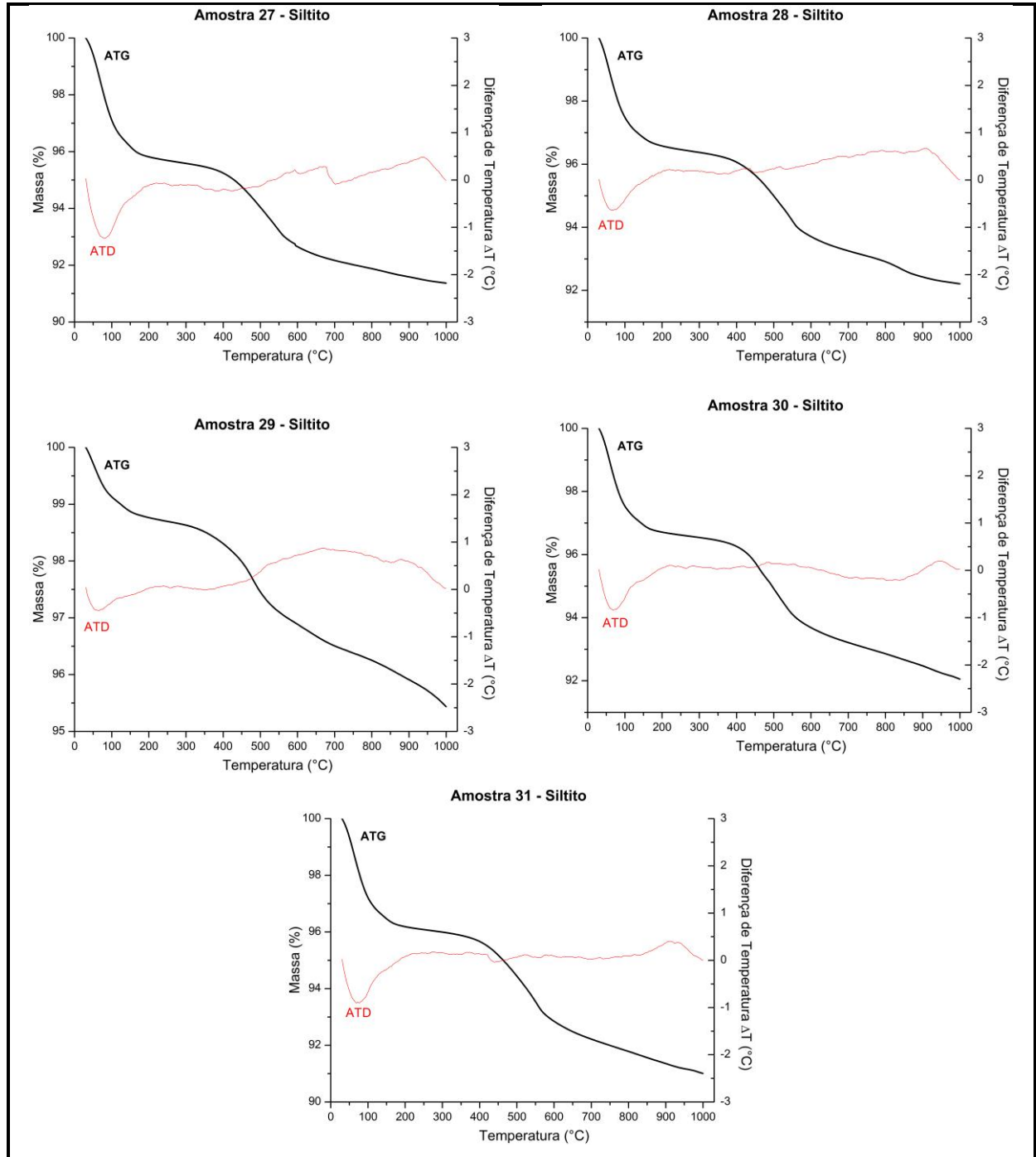
**Amostra 25 - Siltito**



**Amostra 26 - Siltito**

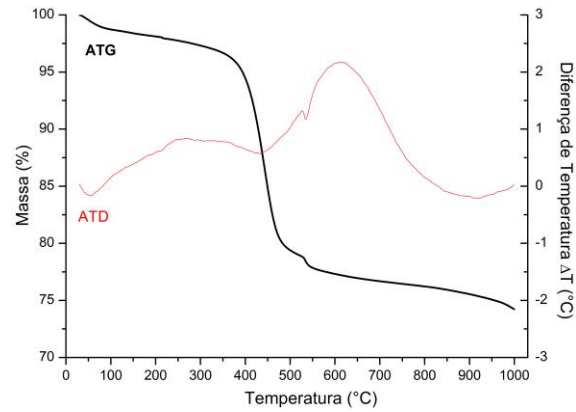




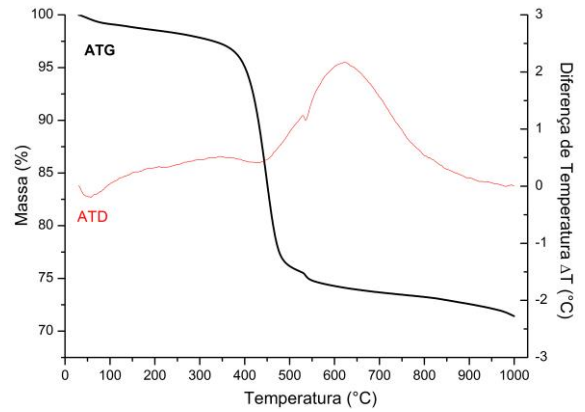


**Camada Inferior**

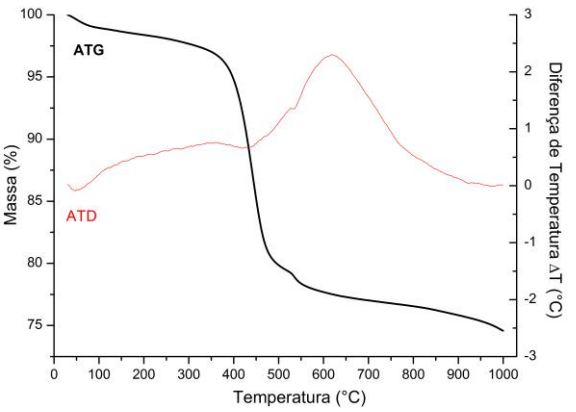
**Amostra 32 - Folhelho Pirobetuminoso**



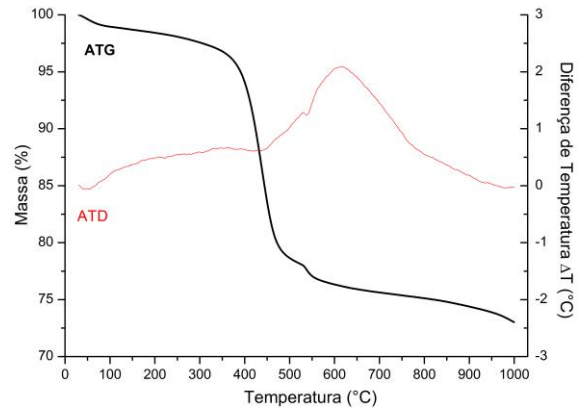
**Amostra 33 - Folhelho Pirobetuminoso**



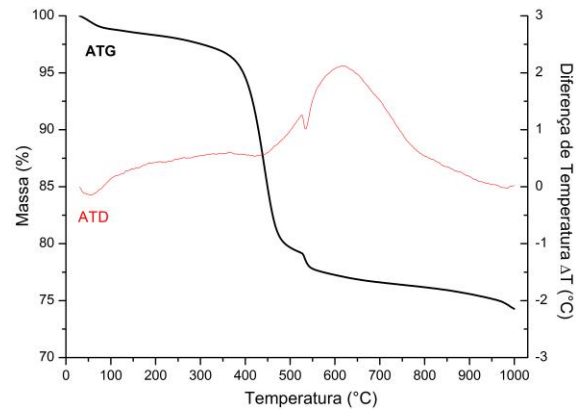
**Amostra 34 - Folhelho Pirobetuminoso**



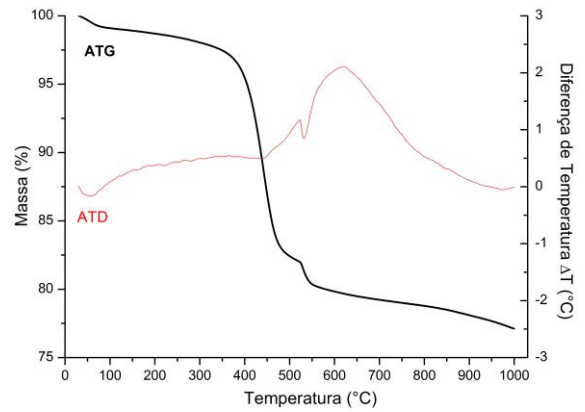
**Amostra 35 - Folhelho Pirobetuminoso**



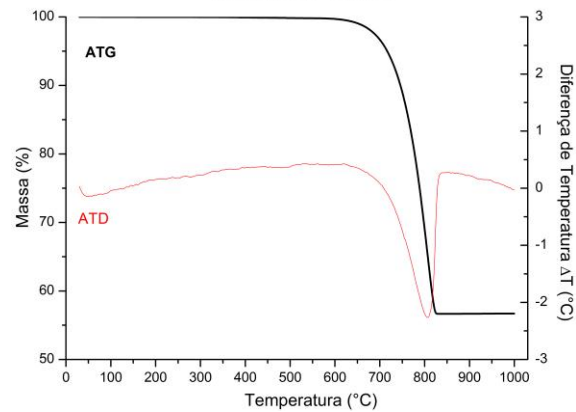
**Amostra 36 - Folhelho Pirobetuminoso**



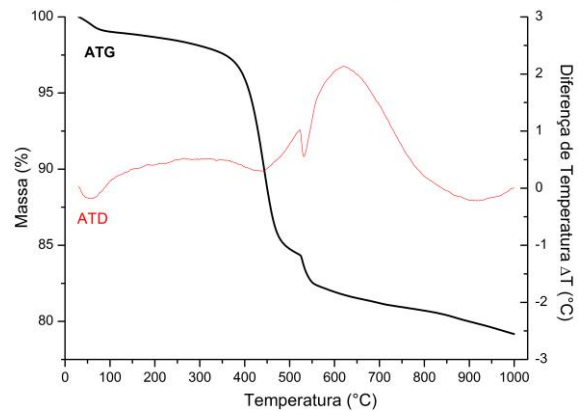
**Amostra 37 - Folhelho Pirobetuminoso**

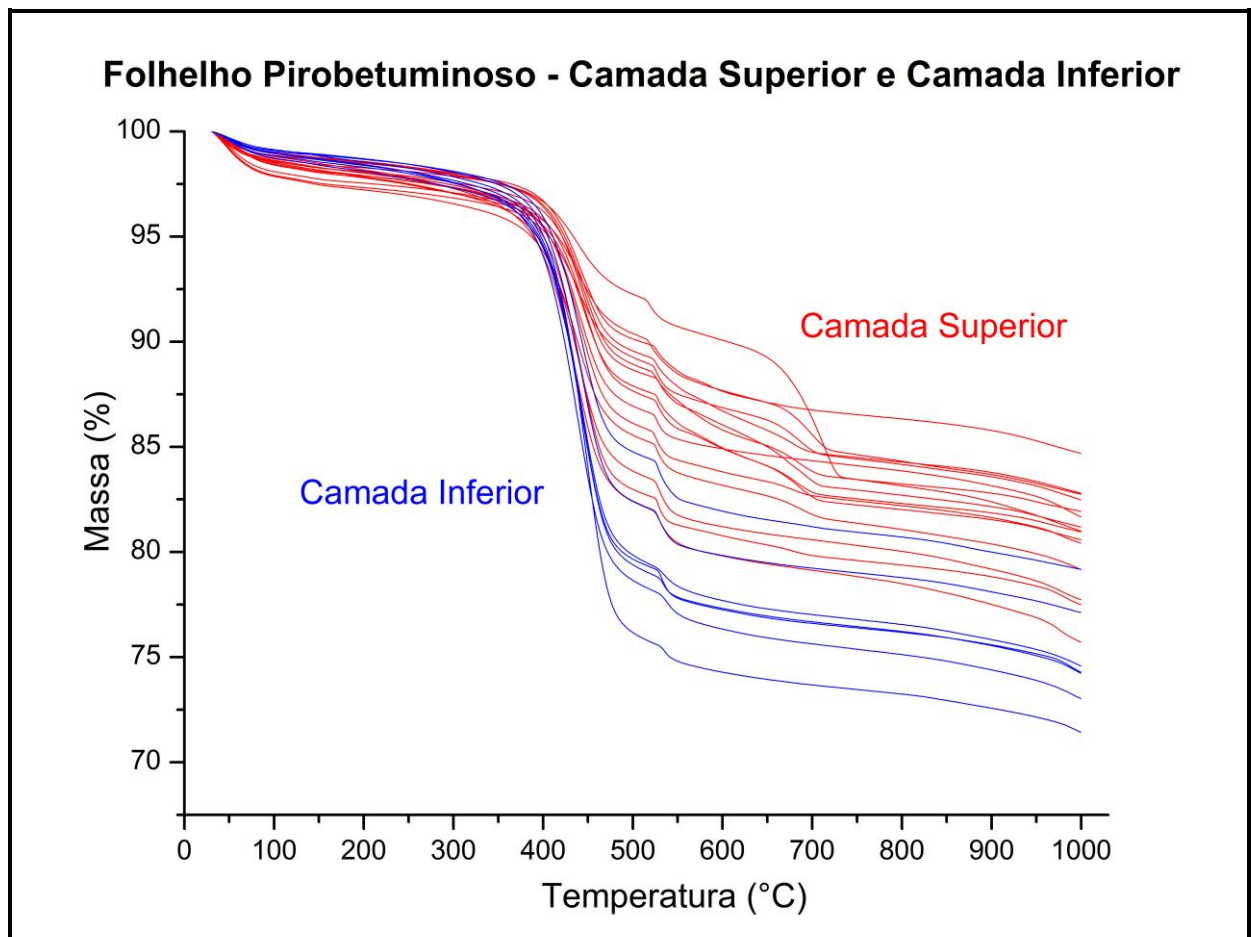
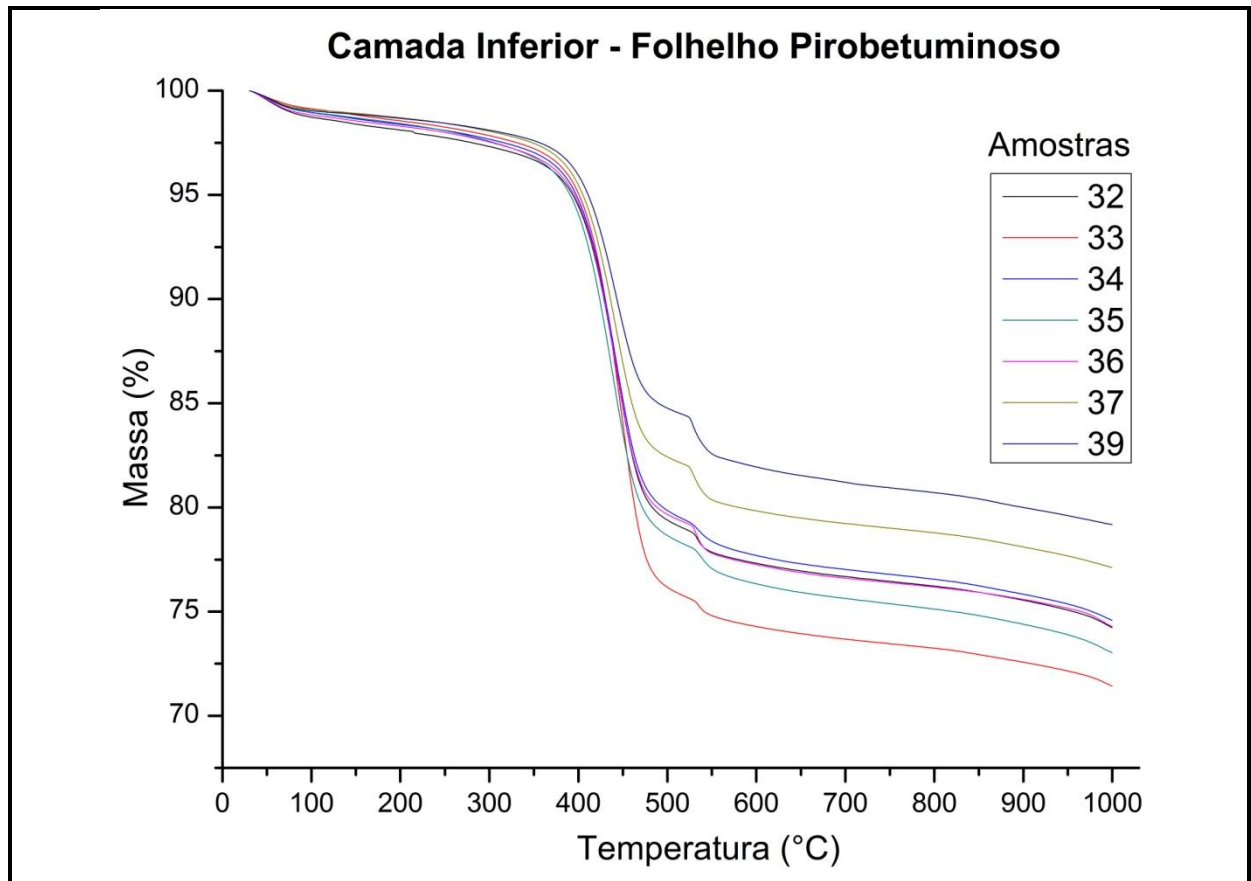


**Amostra 38 - Calcita**



**Amostra 39 - Folhelho Pirobetuminoso**





## **APÊNDICE II – RESULTADO DA ANÁLISE QUÍMICA E CARBONO TOTAL (ENSAIO FISHER ESTIMADO)**

Dados da composição química por Fluorescência de Raio X (FRX) e dados de carbono total com Ensaio Fischer Estimado.

	identif. da amostra			Prof. (m)	ELEMENTOS QUÍMICOS (%)																	
	nº lamir		trab.		SiO2		Al2O3		Fe2O3		SO3		CaO		K2O		MgO		Na2O		TiO2	
	A	D			A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D
Camada Superior	117/19		1	0,00	71,99		14,16		4,44		2,22		0,53		2,85		2,11		0,74		0,74	
	117/18	182/01	2	1,00	62,53	61,42	15,82	14,74	7,72	9,00	4,43	4,84	1,27	1,35	3,16	3,37	2,28	2,36	1,14	1,24	0,76	0,79
	117/17	182/02	3	1,30	59,21	56,39	15,72	14,77	10,16	12,78	7,05	7,74	0,54	0,59	3,12	3,05	2,17	2,34	1,08	1,29	0,68	0,70
	117/16	182/03	4	1,70	58,48	54,58	14,94	13,43	10,34	14,04	7,47	8,55	1,15	1,34	3,02	3,05	2,30	2,32	1,15	1,22	0,57	0,61
	117/15	182/04	5	2,40	60,26	55,99	15,53	14,63	8,55	9,68	5,39	5,53	2,76	5,41	3,03	2,88	2,37	2,76	0,92	1,27	0,66	0,69
	117/13	182/05	6	2,70	60,99	57,01	14,94	13,69	8,02	9,88	4,94	6,40	3,70	4,83	2,84	2,92	2,35	2,58	1,11	1,35	0,62	0,67
	117/12	182/06	7	3,10	60,84	59,37	15,18	13,58	8,16	10,21	5,61	6,29	2,42	2,24	2,93	3,14	2,30	2,36	1,28	1,46	0,64	0,79
	117/11	182/07	8	3,60	62,65	53,82	14,06	13,03	8,17	11,91	5,76	8,65	1,87	4,16	2,81	2,81	2,14	2,25	1,34	1,35	0,67	0,67
	117/10	182/08	9	3,70	56,07	60,05	14,08	13,51	9,47	10,10	6,55	6,47	5,70	1,82	2,55	2,95	2,31	2,27	1,09	1,59	0,61	0,68
	117/09	182/09	10	4,70	55,81	54,35	12,44	12,17	8,06	8,57	4,86	4,52	11,73	12,40	2,49	2,67	2,13	2,43	1,07	1,27	0,59	0,70
	117/07	182/10	11	5,20	23,85	18,24	7,61	6,88	5,17	4,48	1,58	1,05	56,18	64,28	0,86	0,75	1,87	1,94	0,72	0,60	0,29	0,15
	117/06	182/11	12	5,60	60,61	58,30	14,61	14,20	8,01	9,32	4,96	5,00	4,32	4,66	2,54	2,84	2,41	2,84	1,40	1,48	0,64	0,68
	117/05	182/12	14	6,75	60,25	56,49	13,79	13,09	8,94	10,96	5,59	7,61	3,98	3,69	2,73	2,68	2,36	2,68	1,24	1,45	0,75	0,78
	117/04	182/13	15	7,15	60,46	55,37	14,70	14,09	7,98	10,07	5,45	7,16	3,93	4,59	2,28	2,35	2,41	2,80	1,77	2,24	0,63	0,67
	117/03	182/14	16	7,45	63,50	59,29	12,13	11,70	7,38	9,17	5,00	5,50	4,75	5,73	2,38	2,52	2,25	2,98	1,50	1,72	0,63	0,69
117/02	182/15	17	7,55	61,85	59,93	13,33	12,46	8,02	9,43	6,17	6,40	3,33	3,48	2,47	2,69	2,22	2,47	1,60	1,80	0,62	0,67	
117/21	182/16	18	7,95	65,78	64,91	13,01	11,99	7,23	8,47	5,54	6,05	1,57	1,32	2,41	2,20	1,93	1,76	1,57	2,31	0,60	0,55	
Camada Intermediária	117/22	182/17	19	8,35	24,14	13,82	1,50	1,38	4,55	5,35		0,52	41,97	50,09	0,33	0,17	25,85	27,29	0,23	0,52	0,09	
	117/23	182/18	20	8,55	64,85	66,52	14,15	8,99	4,64	3,48	2,90	1,80	4,52	8,65	2,78	2,13	3,13	5,51	1,39	1,46	0,70	0,56
	117/24	182/19	21	8,80	29,53	47,20	1,44	2,10	2,89	2,66	0,64	0,56	42,05	28,71	0,32	0,42	21,83	17,09	0,32	0,42	0,16	0,14
	117/25	182/20	22	9,00	56,55	70,74	10,71	12,22	4,03	4,93	2,14	2,89	14,36	1,29	2,02	2,68	7,68	2,04	1,39	1,82	0,63	0,75
	117/26	182/21	23	9,65	42,28	36,77	9,21	7,94	5,69	5,99	5,56	4,60	21,95	25,35	1,63	1,53	11,79	15,88	0,95	0,97	0,54	0,42
	117/27	182/22	24	10,15	48,04	38,63	13,45	9,83	6,40	6,19	7,05	4,71	13,05	22,48	2,22	1,75	7,57	14,13	1,17	1,08	0,65	0,54
	117/42		25	12,15	71,52		13,92		5,03		2,46		0,86		2,89		2,03		0,32		0,75	
	117/41		26	13,35	66,63		14,41		6,43		3,55		1,55		2,99		2,11		0,55		0,78	
	117/43		27	13,65	69,36		15,75		5,18		2,27		0,76		3,13		2,27		0,43		0,76	
	117/29		28	13,80	69,58		14,02		5,83		3,24		0,86		2,91		1,94		0,76		0,76	
	117/40		29	13,85	30,48		4,34		2,65		0,42		34,29		0,53		0,95		0,21		0,11	
	117/28		30	14,80	68,22		14,38		6,05		3,03		1,08		3,24		2,05		0,86		0,76	
	117/30		31	15,50	63,47		15,70		7,20		4,36		1,20		3,49		2,62		0,76		0,76	
Camada Inferior	117/31	182/23	32	15,85	59,94	60,38	15,53	14,62	7,98	9,79	8,13	5,66	0,87	0,94	3,19	3,42	2,18	2,36	1,31	1,53	0,73	0,94
	117/32	182/24	33	16,15	60,03	60,12	14,66	14,34	8,33	9,88	8,64	6,39	0,77	0,84	3,24	3,25	2,01	2,29	1,23	1,69	0,77	0,84
	117/33	182/25	34	16,45	58,14	57,86	14,94	14,62	9,17	10,84	9,32	7,19	0,89	0,97	2,96	3,29	2,22	2,56	1,33	1,58	0,74	0,85
	117/34	182/26	35	16,75	57,14	56,56	14,74	14,98	9,73	11,26	10,03	7,30	0,91	0,99	3,04	3,47	2,13	2,48	1,22	1,61	0,76	0,99
	117/35	182/27	36	17,10	56,81	55,35	15,52	15,21	9,37	11,68	9,66	8,03	1,02	0,97	2,64	3,04	2,20	2,55	1,90	2,07	0,73	0,85
	117/36	182/28	37	17,60	58,38	56,89	13,69	13,18	10,20	12,35	10,06	9,03	0,70	0,71	2,65	2,85	1,68	2,02	1,54	1,90	0,56	0,71
	117/38	182/29	39	18,15	59,22	56,96	13,90	13,21	9,76	12,38	9,09	8,61	0,94	1,06	2,41	2,71	2,01	2,12	1,74	1,89	0,67	0,71
M.R.		182/30	44	A1244		59,10		13,95		10,52		6,03		2,25		3,07		2,48		1,30		0,83
		182/31	45	A1245		57,27		11,93		10,34		6,59		5,80		2,61		2,16		1,36		0,68
					A		Antes do processo de pirólise					D		Depois do processo de pirólise								

\*continuação



ident. am.		Prof. (m)	ELEMENTOS QUÍMICOS (%)															Carb. Total e Ens. Fisher Estim.		
trab.	P2O5		MnO		BaO		SrO		Y2O3		F		P. F.		PFi-PFf	MÉDIA ANTES		MÉDIA DEPOIS		
	A		D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D		CT (%)	óleo (%)	CT (%)	
Camada Superior	1	0,00	0,21											5,40						
	2	1,00	0,76	0,79			0,13	0,11						21,00	11,10	9,90	13,38	7,86	7,60	
	3	1,30	0,14	0,23			0,14	0,12						26,20	14,70	11,50	17,15	10,24	10,44	
	4	1,70	0,43	0,73			0,14	0,12						30,40	18,10	12,30	21,09	12,73	13,61	
	5	2,40	0,39	0,92		0,12	0,13	0,12						24,00	13,20	10,80	15,10	8,95	7,99	
	6	2,70	0,25	0,34	0,12	0,11	0,12	0,11		0,11				19,00	10,90	8,10	10,70	6,17	5,82	
	7	3,10	0,51	0,45			0,13	0,11						21,60	10,90	10,70	13,64	8,03	7,10	
	8	3,60	0,40	1,12		0,11	0,13	0,11						25,30	11,00	14,30	17,38	10,39	4,83	
	9	3,70	1,33	0,45	0,12		0,12	0,11						17,60	11,90	5,70	9,18	5,22	8,18	
	10	4,70	0,36	0,46	0,24	0,23	0,12	0,12	0,12	0,12				15,60	13,70	1,90	9,34	5,32	5,93	
	11	5,20	0,72	0,30	1,01	1,20			0,14	0,15				30,40	33,10					
	12	5,60	0,38	0,45	0,13	0,11		0,11						21,30	12,00	9,30	11,81	6,88	5,75	
	14	6,75	0,25	0,34	0,12	0,11		0,11						19,50	10,60	8,90	10,78	6,22	5,33	
	15	7,15	0,25	0,45	0,13	0,11		0,11						21,10	10,60	10,50	11,39	6,61	5,29	
	16	7,45	0,25	0,34	0,25	0,34								20,00	12,80	7,20	11,73	6,82	5,73	
	17	7,55	0,25	0,34	0,12	0,22		0,11						19,00	10,90	8,10	10,11	5,80	5,21	
	18	7,95	0,24	0,33			0,12	0,11						17,00	9,10	7,90	9,39	5,35	4,36	
	Camada Intermediária	19	8,35	0,17	0,17	0,85	0,69	0,16		0,16					38,69	42,10				
20		8,55	0,93	0,67		0,11		0,11						13,80	11,00					
21		8,80	0,16	0,14	0,64	0,56								37,70	28,60					
22		9,00	0,25	0,43	0,25	0,11		0,11						20,60	6,70					
23		9,65	0,14	0,28	0,14	0,14	0,14			0,14				26,20	28,20					
24		10,15	0,26	0,27	0,13	0,27				0,13				23,40	25,70					
25		12,15	0,21											6,60						
26		13,35	0,89		0,11									9,80						
27		13,65	0,11											7,30						
28		13,80	0,11											7,30						
29		13,85	22,96		0,85		0,21		0,11		0,11		1,80	5,50						
30		14,80	0,32											7,50						
31	15,50	0,33		0,11									8,30							
Camada Inferior	32	15,85	0,15	0,24				0,12						31,10	15,20	15,90	21,90	13,24	10,99	
	33	16,15	0,31	0,24				0,12						35,20	17,00	18,20	26,09	15,88	13,24	
	34	16,45	0,30	0,24										32,40	17,90	14,50	23,00	13,93	13,51	
	35	16,75	0,30	0,37										34,20	19,20	15,00	24,29	14,74	14,37	
	36	17,10	0,15	0,24										31,70	17,80	13,90	22,49	13,61	12,58	
	37	17,60	0,14	0,24	0,42			0,12						28,40	15,80	12,60	19,11	11,48	10,24	
	39	18,15	0,27	0,24				0,12						25,20	15,20	10,00	16,09	9,57	9,17	
M.R.	44	A1244		0,35		0,12								15,40			15,46*	9,18*	9,47	
45	A1245		1,02		0,11		0,11							12,00			15,89*	9,45*	6,02	
			A	Antes do processo de pirólise				D	Depois do processo de pirólise											

\*continuação

### APÊNDICE III – RESULTADO DA ANÁLISE MINERALÓGICA

Dados obtidos pela técnica de Difração de Raio X (DRX):

	DRX	Prof. (m)	MINERAIS																								
			Qtz		Felds Plagio		Pirita		Zeól. Analc.		Fluor-apatita		Gips		Calc.		Dolom.		Argilominerais								
			A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	A	D	TOTAL	Clorita	Ilita	Esm.	Caoln.				
		1	0,00	X		X		X						PP					X			X		X			
Camada Superior	2	1,00	X	X	X	X	X											X	X				X				
	3	1,30	X	X	X	X	X											X	X								
	4	1,70	X	X	X	X	X											X	X		X	X			X		
	5	2,40	X	X	X	X	X							PP	PP			X	X								
	6	2,70	X	X	X	X	X							PP	PP			X	X								
	7	3,10	X	X	X	X	X											X	X								
	8	3,60	X	X	X	X	X	X						PP	PP	PP		X	X								
	9	3,70	X	X	X	X	X							PP				X	X	PP	PP	X	X	X	PP	X	PP
	10	4,70	X	X	X	X	X							X	X			X	X								
	11	5,20	X	X	X	X	PP							X	X			X	X								
	12	5,60	X	X	X	X	X	X						PP	PP	PP		X	X								
	13	6,1/6,25												X													
	14	6,75	X	X	X	X	X							PP	PP			X	X	PP	PP	X	X	X	PP	X	
	15	7,15	X	X	X	X	X		X	X				PP	PP	PP	PP	X	X								
	16	7,45	X	X	X	X	X	X	X	PP				PP	PP	PP	PP	X	X								
	17	7,55	X	X	X	X	X	X	X					PP	PP		PP	X	X								
	18	7,95	X	X	X	X	X	X	X	X				PP	PP	PP	PP	X	X	PP		X	X	X		X	PP
	Camada Intermediária	19	8,35	X	X	X	X	X									X	X									
20		8,55	X	X	X	X	X		X							X	X	X	X			X	PP			PP	
21		8,80	X	X	X	X								PP		X	X										
22		9,00	X	X	X	X	X		X							X		X	X			X	X			PP	
23		9,65	X	X	X	X	X									X	X	X	X								
24		10,15	X	X	X	X	X									X	X	X	X								
25		12,15	X		X		X											X									
26		13,35	X		X		X											X		PP		X		X		PP	
27		13,65	X		X		PP											X									
28		13,80	X		X		X											X									
29		13,85	X		X		X				X			X				X									
30		14,80	X		X		X											X									
31	15,50	X		X		X											X		X		X		PP		X		
Camada Inferior	32	15,85	X	X	X	X	X	PP										X	X	PP		X	X	X		PP	PP
	33	16,15	X	X	X	X	X											X	X								
	34	16,45	X	X	X	X	X											X	X								
	35	16,75	X	X	X	X	X	PP										X	X								
	36	17,10	X	X	X	X	X	X										X	X	PP		X	X	X		PP	
	37	17,60	X	X	X	X	X	X										X	X								
	38	17,75	PP											X													
	39	18,15	X	X	X	X	X	X										X	X	PP		X	X			PP	PP
	C. Inter.	40	8,35	X		X		X							PP		X										
41		8,35	X		X		PP							PP		X											
42		8,75	X		X		PP							PP		X											
M.R.	44	A1244		X		X		X											X								
	45	A1245		X		X		X							PP				X								

A

 Antes do processo de pirólise

D

 Depois do processo de pirólise

tratamento de argilominerais

PP

 provável presença

X

 presença